

PHOTOVORSTUFEN FÜR
TETRAMETHYLTETRAHEDRAN -
SYNTHESE UND REAKTIONEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KURT HANS-ALBRECHT FREITAG
aus Grünhain/Sachsen

Marburg/Lahn 1978
—

Druck: Mauersberger, Marburg

PHOTOVORSTUFEN FÜR TETRAMETHYLTETRAHEDRAN - SYNTHESE UND REAKTIONEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KURT HANS-ALBRECHT FREITAG
aus Grünhain/Sachsen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 24. 4. 1978

Tag der mündlichen Prüfung am 3. 5. 1978

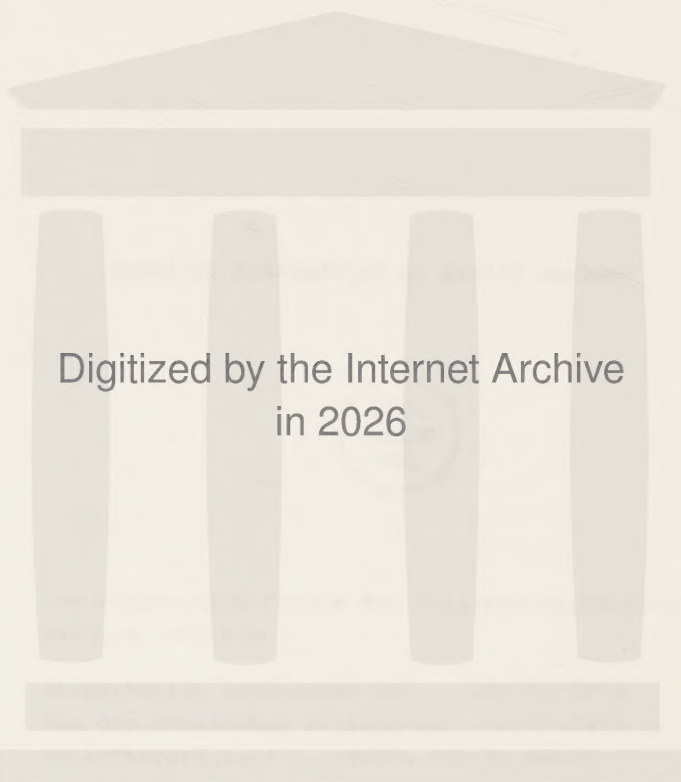
Berichterstatter: Prof. Dr. G. Maier

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Perst

Diebstahl eines Geldbetrags von 1000 Mark
am 15. 11. 1934 in der Wohnung des Verurteilten
in der Wohnung des Verurteilten in der Wohnung des Verurteilten

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Meine Eltern, die mich in der Liebe und
Gnade des Herrn erzogen haben, danke ich
für die vielen Jahre, die ich bei ihnen
verbracht habe.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1975 bis August 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. MAIER, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und für die Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Allgemeiner Teil	6
1. Katalytische Umlagerungsversuche an Verbindungen mit dem Tricyclo[4.4.0.0 ^{2.5}]deca-3.7.9-trien-Ringgerüst	6
1.1 Bemerkungen zur Synthese der Vorstufen	6
1.2 Vorbemerkungen zu silberkatalysierten Umlagerungen	8
1.3 Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit dem Tricyclo[4.4.0.0 ^{2.5}]deca-3.7.9-trien-Ringgerüst	9
1.3.1 Versuche zur Darstellung des Silylethers <u>24</u> , des tert. Alkohols <u>25</u> und des Amids <u>26</u>	9
1.3.2 Verseifung des tricyclischen Anhydrids <u>13</u>	10
1.3.3 Verseifungsversuche mit dem tricyclischen Diester <u>10</u>	11
1.3.4 Diskussion	15
1.4 Umlagerungen mit Kieselgel und Aluminiumoxiden	15
1.4.1 Vorbemerkungen	15
1.4.2 Umlagerung von Diester <u>10</u> an Kieselgel und Aluminiumoxiden	16
1.4.3 Umlagerungsversuche mit weiteren Cyclobutenderivaten	19
1.4.4 Diskussion	20
2. Derivate von 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]deca-3.7.9-trien-1.8-dicarbon-säure-dimethylester (<u>31</u>)	24
2.1 Vorbemerkungen	24
2.2 Belichtungen von Dimethylester <u>31</u>	27
2.3 Thermolyse von Dimethylester <u>31</u>	28

2.4	Untersuchungen zur Struktur von Thermo- lyseprodukt <u>68</u> , <u>69</u> oder <u>70</u>	32
2.5	Diskussion	33
3.	Derivate von 2.3.4.5-Tetramethyl-tetracyclo [4.4.0 ^{2.4} .0 ^{3.5}]deca-7.9-dien-1.6-dicarbon- säure-dimethylester (<u>12</u>)	34
3.1	Vorbemerkungen	34
3.2	Acidolysen und Verseifungsversuche mit dem Bicyclobutandiester <u>12</u>	36
3.2.1	Vorbemerkungen	36
3.2.2	Acidolysen von Diester <u>12</u> mit Carbonsäuren	36
3.2.3	Versuch der Silylierung und Hydrolyse	39
3.2.4	Verseifungsversuche mit Basen	40
3.2.5	Umesterung und Verseifung	40
3.2.5.1	Versuche mit Kalium-tert-butylat	40
3.2.5.2	Versuche mit Lithium-n-propylmercaptid	43
3.2.5.3	Darstellung des Bicyclobutandicarbonsäure- salzes <u>96</u>	45
3.3	Darstellung des Bicyclobutandicarbonsäure- anhydrids <u>84</u>	46
3.4	Darstellung des Bicyclobutandialkohols <u>81</u>	47
3.5	Darstellung des Bicyclobutanethers <u>82</u>	47
3.6	Versuche zur Darstellung des Bicyclobutan- dialdehyds <u>100</u>	48
3.6.1	Oxidation des Bicyclobutandiolis <u>81</u> mit "Sarett-Reagenz"	48
3.6.2	Oxidation des Cyclobutendiols <u>106</u> mit "Sarett-Reagenz"	50
3.6.3	Oxidation des Bicyclobutandiolis <u>81</u> nach "Pfitzner-Moffatt"	52
3.6.4	Weitere Oxidations- und Reduktionsversuche	53
3.7	Versuch der Darstellung des Bicyclobutan- ditosylats <u>114</u>	53
3.8	Diskussion	55

4.	Matrix-Belichtung des Bicyclubutan- anhydrids <u>84</u>	57
4.1	Präparative Belichtung	57
4.2	UV-Messungen	58
4.2.1	Belichtung von Bicyclobutan-anhydrid <u>84</u>	58
4.2.2	Belichtung von Cyclobutenanhydrid <u>15</u>	58
4.3	Diskussion	61
5.	Raumtemperaturbelichtung des Bicyclobutan- anhydrids <u>84</u>	63
5.1	Präparative Belichtung	63
5.2	Diskussion	65
6.	Thermolyse des Bicyclobutan-anhydrids <u>84</u>	66
6.1	Präparative Thermolyse	66
6.2	Diskussion	67
C.	Zusammenfassung	68
D.	Experimenteller Teil	71
E.	Literaturverzeichnis	122
F.	Spektren	127

A. Einleitung und Problemstellung

Tetrahedran 1 und Cyclobutadien 2, die beiden denkbaren $(CH)_4$ -Valenzisomeren, waren für den Chemiker lange Zeit uneinnehmbare Festungen ¹⁾. Während jedoch die raschen Fortschritte präparativer und analytischer Techniken in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Cyclobutadien-forschung den Durchbruch ermöglichten, ist die Existenz von Tetrahedran bis heute nicht gesichert. Die älteste Mitteilung über ein Tetrahedrandderivat aus dem Jahre 1913 ²⁾ wurde, wie später andere auch ³⁾, als nicht zutreffend erkannt ^{1d)}. In jüngerer Zeit publizierte Ergebnisse geben zwar Hinweise für das intermediäre Auftreten von Tetrahedran, aber diese Ergebnisse dürfen nicht überbewertet werden, da sie auf dem Nachweis von Zerfallsprodukten - wenn auch teils mit Markierungsversuchen untermauert - beruhen ⁴⁾. Ein zweifelsfreier Beweis für Tetrahedran selbst oder ein substituiertes Derivat steht jedenfalls noch aus.



1



2



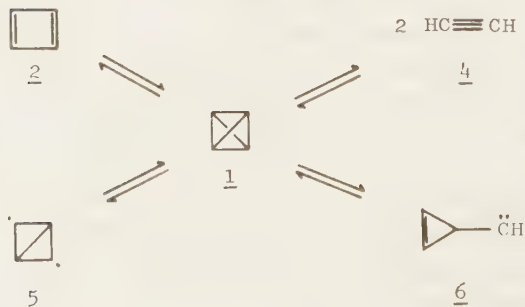
3

Nicht allein präparative Chemiker fühlen sich durch das Tetrahedran-Problem herausgefordert. Zahlreiche Berechnungen dazu sind bereitetes Zeugnis für das Interesse auch der theoretischen Chemie, die ihrerseits mit der Verbesserung der Rechenmethoden beschäftigt ist und exponierte Moleküle wie Tetrahedran für Rechenexperimente benutzt. So darf es nicht verwundern, daß die Rechenergebnisse beträchtliche Unterschiede aufweisen. Übereinstimmung besteht im wesentlichen in der Aussage, daß Tetrahedran auf Grund seiner für Kohlenstoffringsysteme maximalen Ringspannung, etwa 30 - 40 kcal/mol pro

C-Atom ^{5,6)}, ein thermodynamisch äußerst instabiles Molekül sein muß - ein triviales Ergebnis. Man muß sich vor Augen halten, daß die Synthese einer Verbindung mit Bicyclobutan-Struktur ⁷⁾ bzw. des unsubstituierten Grundkörpers ⁸⁾ 3 erst vor etwa fünfzehn Jahren gelungen ist, eines Moleküls, das beträchtlich weniger Ringspannung aufweist.

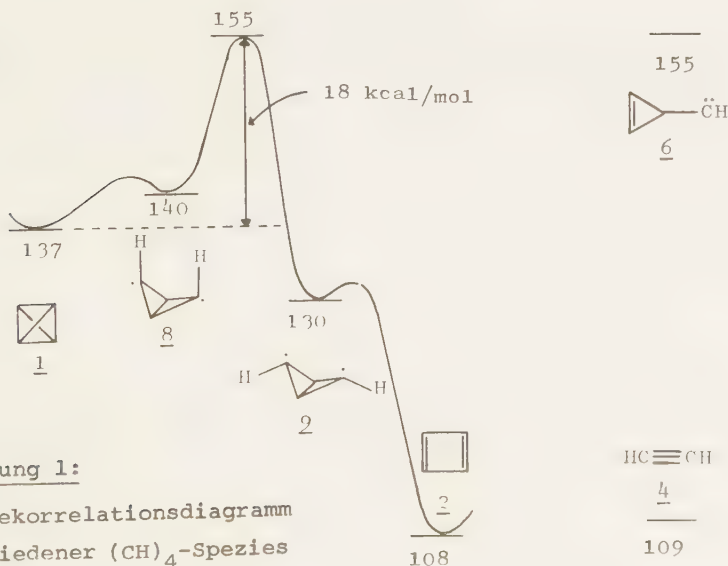
Entscheidend für den präparativen Chemiker ist aber nicht die thermodynamische Instabilität von Tetrahedran, soweit dadurch nicht von vornherein ein Syntheseversuch als gänzlich aussichtslos einzustufen ist, vielmehr muß ihn zum einen interessieren, ob von geeigneten Ausgangsstufen aus ein Weg gefunden werden kann, die Aktivierungsbarriere zum Tetrahedran hin zu überwinden und zum anderen, ob mögliche Stabilisierungsreaktionen so verlangsamt werden können, daß das Molekül einer Identifizierung zugänglich bleibt, das heißt die Aktivierungsparameter von Stabilisierungsreaktionen groß genug sind.

In Abwesenheit von Reaktionspartnern kommen für Tetrahedran folgende Reaktionen in Betracht: Es zerfällt in zwei Moleküle Acetylen, valenzisomerisiert zum Cyclobutadien, spaltet homolytisch zu einem Bicyclobutandiyl-Diradikal 5 oder öffnet sich zum Cyclopropenylcarben 6.



Leider geben nur einige der theoretischen Berechnungen eine alle vier Möglichkeiten umfassende Voraussage. Im übrigen sind diese widersprüchlich und wenig verlässlich, ein zusätzlicher Ansporn für den Praktiker, durch das Experiment Klarheit zu schaffen.

In einer früheren Berechnung geben BAIRD und DEWAR für die Bildung von Diradikal 5 aus Tetrahedran eine Energiebarriere von praktisch Null kcal/mol (isothermer Übergang) ⁵⁾, in einer neueren von 10.8 kcal/mol ⁹⁾ an. Der Wert steigt sich über 18 kcal/mol bei SCHULMAN ¹⁰⁾, 30 kcal/mol bei BUENKER und PEYERIMHOFF ⁶⁾ auf 47 kcal/mol bei HEHRE und POPLE ¹¹⁾. Eine neue ab initio Berechnung von KOLLMAR ¹²⁾, die nachstehend skizziert sei, hat eine Aktivierungsschwelle von 18 kcal/mol beim Übergang von Tetrahedran zu Cyclobutadien ergeben, die hauptsächlich durch die Lage des Übergangszustandes der gegenseitigen Umwandlung der stereoisomeren Bicyclobutandiyl-Diradikale 8 und 9 hervorgerufen wird. Noch stärker erschwert sein sollte die Bildung des Cyclopropenylcarbens 6 und die darauf folgende Spaltung in zwei Acetylenmoleküle.

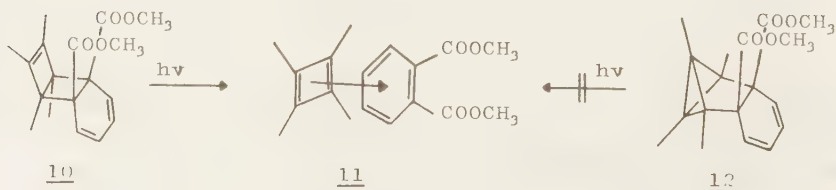


Für die Rekombination des Diradikals 8 zu Tetrahedran kann eine kleine Energieschwelle abgeschätzt werden. Eine synchrone Valenzisomerisierung von Tetrahedran unter Bildung von Cyclobutadien oder eine Cycloreversion zu zwei Acetylen-Molekülen können als energetisch ungünstiger angesehen werden, da sie nach WOODWARD und HOFFMANN symmetrieverboten sind.

Nach dem Gesagten scheint es zwar verwegen, die Synthese von Tetrahedran zu versuchen aber nicht aussichtslos, sofern man einige Randbedingungen einhalten kann. Dazu gehören analytische Methoden, die spektroskopische Messungen bei sehr tiefen Temperaturen zulassen, insbesondere die Matrix-Isoliertechnik, die sich schon ausgezeichnet bei der Bearbeitung des Cyclobutadien-Problems bewährt hat. Von Reaktionen in Lösung bei Raumtemperatur können dagegen nur beschränkte Zusatzinformationen erwartet werden.

Damit wird klar, daß als präparatives Ziel nur Vorstufen in Frage kommen, die auch bei tiefen Temperaturen zur Bildung von Tetrahedran veranlaßt werden können. Besonders geeignet sind photolytisch spaltbare Moleküle, in denen zum einen das Tetrahedrangerüst vorgebildet ist, zum anderen sich das abzusplattend Partner-Molekül z. B. durch Aromatisierung besonders stabilisieren kann.

Dieses Konzept hat sich bereits mehrfach bewährt: Der Tricyclus 10 z. B. läßt sich in organischer Matrix photolytisch quantitativ in einen stabilen Komplex 11 überführen¹³⁾, erkennbar an einer breiten UV-Absorption bei 390 nm.



Bei thermolytischer Behandlung isomerisiert die Cyclobuten-
verbindung 10 in wenigen Prozenten zum Bicyclobutan-Isomer
12 ^{14,15)}, das, in Matrix belichtet, nicht den Komplex 11
bildet, aber nach dem Auftauen des organischen Glases die
gleichen Folgeprodukte erkennen läßt ^{1d)}. Der naheliegende
Gedanke, daß hier evtl. als Spaltprodukt intermediär Tetra-
methylnitradran 127 (Abschnitt 4.4) aufträte, konnte seiner-
zeit nicht erhärtet werden, da zuwenig Ausgangsmaterial 10
vorhanden war und UV-spektroskopische Messungen alleine
keine eindeutige Aussage erlaubten.

Als Aufgabe dieser Arbeit ergab sich also, Tetramethylcyclo-
buten-Derivate der Grundstruktur von 10 darzustellen und auf
Umlagerungen zum Tetramethylbicyclobutan-Gerüst hin zu unter-
suchen. Fände sich ein Weg mit ausreichender Ausbeute, sollten
verschiedene Vertreter des Typs 12 mit unterschiedlichen
Substituenten synthetisiert und im Vergleich zu ihren Cyclo-
buten-Analoga photolysiert und thermolysiert werden. Ein
besonderer Schwerpunkt wurde aus Gründen der spektroskopischen
Auswertbarkeit (deutlichste charge-transfer-Wechselwirkung
vom Typ 11) auf das Anhydrid gesetzt.

Da H. P. REISENAUER ^{3f)} während seiner Dissertation insbe-
sondere mit der Argon-Matrix-Isolations-Spektroskopie be-
traut wurde, war vorgesehen, ihm gegebenenfalls die ent-
sprechenden Substanzen zur IR- und UV-spektroskopischen
Untersuchung zu überlassen.

B. Allgemeiner Teil

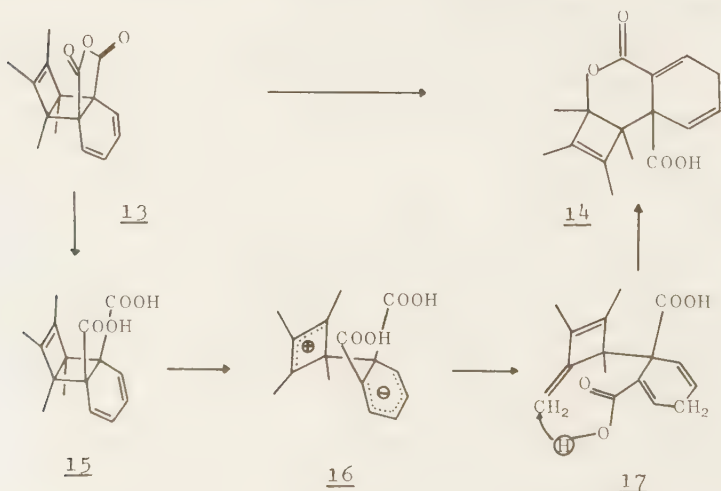
1. Katalytische Umlagerungsversuche an Verbindungen mit dem Tricyclo [4.4.0.0^{2.5}]deca-3.7.9-trien-Ringgerüst

1.1 Bemerkungen zur Synthese der Vorstufen

Ausgehend vom experimentellen Befund, daß bereits dargestellte Tricyclen mit dem Cyclobuten-Ringgerüst wie in 10¹⁴⁾ ($R = \text{COOCH}_3$, $R-R = \text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, CO-O-CO) unter Silberionenkatalyse keine gewünschte Umlagerung zu entsprechenden Derivaten mit Bicyclobutan-Gerüst vom Typ 12 eingehen^{3e,16)}, haben wir zunächst konzipiert, weitere Derivate von 10 zu synthetisieren und der Silberionenkatalyse zu unterwerfen.

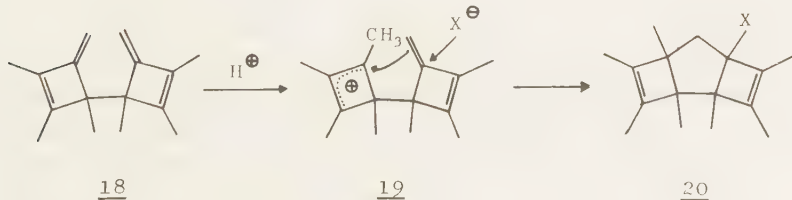
Die Synthese von Anhydrid 13, dem Ausgangsprodukt für alle weiteren Derivate, erfolgte auf dem von W. MAYER¹⁴⁾ beschriebenen Weg. Ihre Verfeinerung war deshalb eine nützliche Aufgabe.

Wir haben die Herstellung von 13 so geändert, daß in reproduzierbarer Reaktion bei der Dehydrobromierung der entsprechenden Vorstufe 37 eine Ausbeute von 60 % erhalten werden kann. Bei dem Versuch, schädliche Nebenreaktionen zu erkennen, ist aus dem Produktgemisch das Lacton 14 isoliert worden. Sein ¹H-NMR-Spektrum [$(\text{CD}_3)_2\text{CO/TMS}$] weist



für die vier Methylgruppen drei scharfe Signale bei $\delta = 1.30$ (3H), 1.43 (3H) und 1.49 (6H) auf. Ein Multiplett bei 6.01 (2H) und eines bei 7.12 (1H) zeigt, daß ein olefinisches Proton in Konjugation zu einer Carbonylfunktion steht. Von zwei allylischen Protonen resultiert ein Multiplett bei 2.88. Ein Säureproton bei 9.70 tauscht gegen Deuterium aus. Das IR-Spektrum zeigt eine breite Absorption von 3600 bis 2500 cm^{-1} (Säure) und auf einer breiten Bande (Säure) Spitzen bei 1728 cm^{-1} (α - β ungesättigtes Lacton), 1660 und 1630 cm^{-1} (isolierte und mit Carbonylfunktion konjugierte C=C). Das Massenspektrum mit einem M^+ -Signal bei $m/e = 274$ und das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen die Struktur 14.

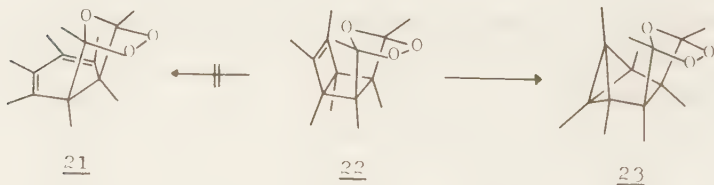
Für die Entstehung von Lacton 14 schlagen wir einen Mechanismus mit einer dipolaren Zwischenstufe 16 vor, die sich über die Carbonsäure 15 durch basenkatalysierte Hydrolyse des Anhydrides 13 bilden könnte. Diese Zwischenstufe vermag sich durch Protonenübertragung zunächst unter Ausbildung von 17 zu stabilisieren, wie dies in ähnlicher Weise bereits für den zu Substanz 15 gehörigen Diester 10 formuliert worden ist ¹⁴⁾. Allerdings ist jetzt die Dicarbonsäure 17 in der Lage, eine exocyclische Methylenfunktion zu protonieren und dann am Allylkation einen Lactonring zu schließen. Als Analogie soll die protonenkatalysierte Bildung von Tricyclus 20 aus Substanz 18 mit zwei exocyclischen Methylenfunktionen angeführt werden ^{17,18)}.



1.2 Vorbemerkungen zu silberkatalysierten Umlagerungen

Die im Grundzustand an sich orbitalsymmetrieverbotene, disrotatorische Valenzisomerisierung des Cyclobuten-Ringgerüsts in Diester 10 sollte entsprechend einer Reihe bekannter Beispiele ¹⁹⁾ unter Metallionen-Katalyse (Ausbildung eines Metall-Olefin-Komplexes) eine Öffnung zum Diensystem bewirken. DEWAR gab dafür eine Regel: "Übergangsmetalle können electrocyclische Reaktionen dann und nur dann katalysieren, wenn diese über antiaromatische Übergangszustände ablaufen" ²⁰⁾. Aber auch eine oxidative Ausbildung einer Organo-Metall-Verbindung, die sich weiter umwandelt, muß in Betracht gezogen werden ²¹⁾. Durch die Öffnung des Cyclobutenringes wird Ringspannung abgebaut und Energie durch Konjugation des sich bildenden Diensystems frei. Die Triebkraft dieser Valenzisomerisierung sollte in dem hier zur Diskussion stehenden Falle also groß sein.

In Kontrast dazu wurde von SCHNEIDER ²²⁾ beim Ozonid 22 nicht die Umlagerung in ein Cyclohexadiensystem 21 sondern in ein Bicyclobutanderivat 23 gefunden, eine zwar ebenfalls im Grundzustand symmetrieverbotene, also unter Metall-Katalyse mögliche Reaktion, aber dennoch ein Prozess, der auf den ersten Blick erheblichen Energieaufwand erfordert.



Diesem Einwand wurde mit dem Argument begegnet, daß die starke sterische Wechselwirkung von vier Methylgruppen in 22 durch die Isomerisierung zu 23 aufgehoben werde und zwar besser als bei der Überführung von 22 in 21. Noch erstaunlicher ist die Bildung von 23, wenn die zahlreichen Beispiele metallionenkatalysierter Isomerisierungen des Bi-

cyclobutangerüstes bedacht werden ^{19,23,24)}, die zu verschiedenen offenkettigen oder cyclischen Dienen, Cyclobutenen und Norcarenen führen, dies abhängig davon, welcher Katalysator verwendet wird und wie das Ausgangsprodukt substituiert ist. Zusätzlich werden neben diesen Produkten noch solche gefunden, die auf protonenkatalysierte Umlagerungen und Reaktionen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden können ¹⁹⁾, wobei zumindest bei einigen Reaktionen nachgewiesen wurde, daß in der Reaktionslösung Protonen freigesetzt werden, indem der Katalysator mit dem Bicyclobutanderivat reagiert ²⁵⁾.

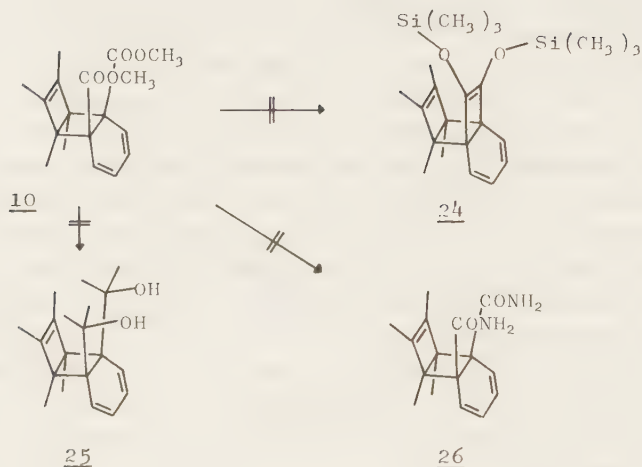
Wären die von SCHNEIDER angeführten Bedingungen hinreichend, wäre evtl. eine analoge Valenzisomerisierung von 10 zu erwarten. Da dies nicht eintritt ^{3e,16)}, muß ein sterischer und/oder elektronischer Einfluß der Ozonid-Gruppierung erwogen werden.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir als Ausgangsprodukte für die gewünschte Cyclobuten-Bicyclobutan-Isomerisierung solche Derivate konzipiert, die aus den vorhandenen Stufen leicht zu erhalten sein sollten und die oben genannten Bedingungen erfüllen könnten, nämlich den Silylether 24, den tert. Alkohol 25, das Amid 26 und die Carbonsäure 15.

1.3 Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit dem Tricyclo[4.4.0.0^{2.5}]deca-3.7.9-trien-Ringgerüst

1.3.1 Versuche zur Darstellung des Silylethers 24, des tert. Alkohols 25 und des Amids 26

Die Acyloinkondensation von Diestern unter Verwendung von Trimethylchlorsilan und Natrium in siedendem Xylol ²⁶⁾ mußte wegen der Thermolabilität von Diester 10 bei Raumtemperatur mit Natrium-Kalium-Legierung ²⁷⁾ versucht werden. Während eine Vergleichsprobe mit Bernsteinsäurediethylester gute Ausbeute ergab, war aus 10 kein Disilylether 24 zu gewinnen.



Weder mit Methylmagnesiumbromid noch mit Methyllithium ist uns die Darstellung des gesuchten Alkohols 25 gelungen. Nach Chromatographie haben wir nur Anzeichen für einen Monoalkohol gefunden. Vermutlich sind die Reaktionen sterisch zu anspruchsvoll.

Der Diester 10 bleibt bei Behandlung mit 25 %iger methanolischer Ammoniaklösung und mit kondensiertem Ammoniak völlig intakt.

1.3.2 Verseifung des tricyclischen Anhydrids 13

Wird Anhydrid 13 mit schwachen Basen (Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat) in Wasser suspendiert oder mit Methanolzusatz in Lösung gebracht, ist keine Reaktion zu beobachten. Dagegen zersetzt es sich mit 10 %iger Natronlauge bei 40 °C in drei Tagen unspezifisch. Verwendung von Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator ²⁸⁾ im Zweiphasensystem Tetrachlorkohlenstoff/wässrige

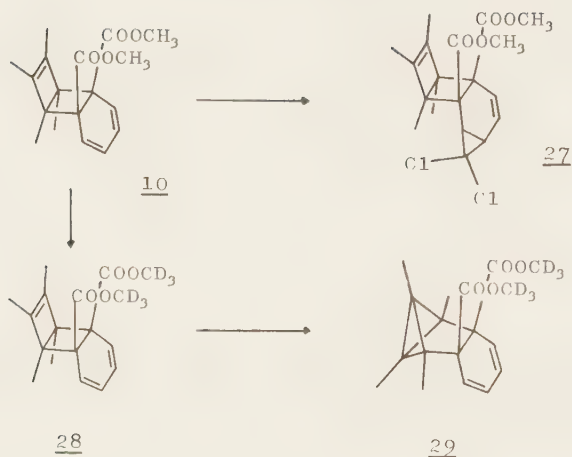
Natronlauge führt zu Polymerprodukten.



1.3.3 Verseifungsversuche mit dem tricyclischen Diester 10

Nach dreiwöchiger Behandlung mit konzentrierter Natronlauge kann der Ester 10 unverändert zurückgewonnen werden.

Auch führt Phasentransferkatalyse ²⁸⁾ nicht zum gewünschten Produkt. Wird Tetrachlorkohlenstoff als organische Phase benutzt, bleibt der Ester unverändert, wird Chloroform eingesetzt, ist ein asymmetrischer Diester isolierbar, das Dichlorcarbenaddukt 27. Sein ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS) zeigt zwei Estersignale bei $\delta = 3.57$ und 3.72 (je 3H), außerdem vier Signale für Methylgruppen bei 0.95 , 1.09 , 1.39 und 1.73 (je 3H), die, wie für das Cyclobuten-Derivat typisch, aufspalten. Ein Dublett bei 5.61 (1H), ein Multiplett bei 6.03 (1H) und ein Multiplett bei 2.30 (2H) lassen erkennen, daß eine Doppelbindung des Diesters 10 den olefinischen Charakter verloren hat. Zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 1725 und 1740 cm^{-1} bestätigen den Diester, Massenbruchstücke bei $m/e = 108/109$ das Cyclobutenringgerüst. Die Zunahme von 83 Masseneinheiten von Ester 10 zu Ester 27 entspricht der Addition einer Dichlorcarbeneinheit. ¹³C-NMR-Spektrum und Elementaranalyse stützen Struktur 27.

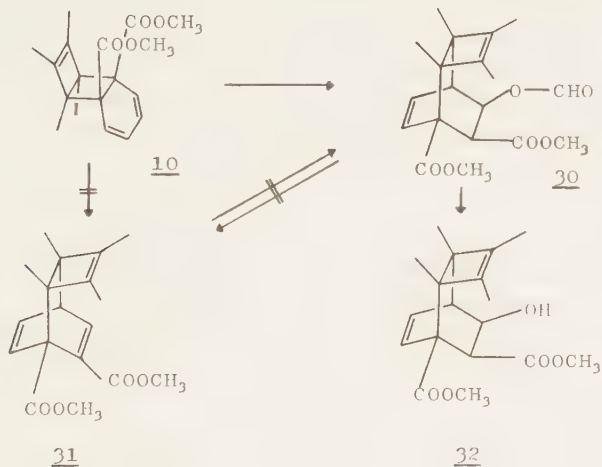


Läßt man im NMR-Rohr eine etwa 10 %ige Lösung von Kaliumhydroxid in Deuteriomethanol auf Diester 10 einwirken, zeigt sich in 60 Stunden ein langsamer Austausch der Esterprotonen von 10 gegen Deuterium. Temperaturerhöhung auf 50°C beschleunigt den Vorgang, führt aber zum unspezifischen Abbau von 10, während in etwa 10 %igem Anteil die Signale des deuterierten Bicyclobutanesters 29 auftreten, der als einzige Substanz von den Abbauprodukten abgetrennt werden kann. Der Verdacht, es könne sich bei 29 um die Dicarbonsäure handeln, wird durch den Befund zerstreut, daß sich 29 sehr gut in Tetrachlorkohlenstoff löst und mit Ether leicht aus wäßriger Kalilauge ausschütteln läßt.

Die Umwandlung von 10 in den Deuteroester 28 ist als Austausch der Methoxygruppen zu betrachten. Die dann sicherlich auch mögliche Substitution gegen Hydroxylgruppen führt aber offenbar zur Zerstörung des Moleküls. Die Valenzisomerisierung von 28 nach 29 ist nichts weiter als die schon

beobachtete thermische Umlagerung von 10 ^{14,15)}. Die zu erwartenden weiteren Produkte sind unter den Reaktionsbedingungen offensichtlich nicht stabil.

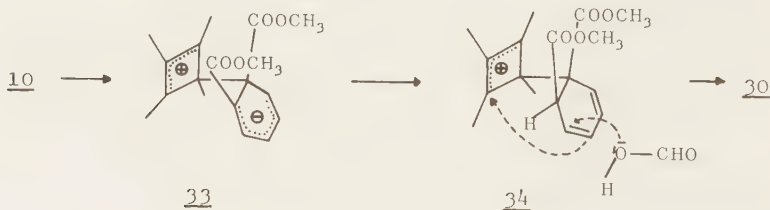
Da die basische Verseifung keinen Erfolg gebracht hat, haben wir versucht, durch Säurekatalyse zum Ziel zu kommen. Acidolyse mit Ameisensäure als Lösungsmittel ²⁹⁾ führt nicht zum Austausch der Methoxygruppen, sondern bewirkt eine Gerüstumlagerung des Esters 10 und Addition von Ameisensäure.



Das ¹H-NMR-Spektrum von 30 (C₆D₆/TMS) zeigt zwei Estermethylsignale bei $\delta = 3.33$ und 3.38 , zwei gekoppelte Methylgruppen bei 1.20 und 1.25 und zwei scharfe Signale bei 0.83 und 1.01 (je 3H). Folglich sind die Cyclobuteneinheit und die Esterfunktion erhalten geblieben. Die Absorptionen bei 6.78 und 5.45 entsprechen zwei olefinischen Protonen. Das Formylesterproton absorbiert bei 5.32 , also bei etwa 0.2 ppm tieferem Feld, als dies im Vergleich zum Isopropylformylester zu erwarten ist. Ein weiteres Signal für das Brückenkopfproton bei 3.73 und zwei Signale für je ein Proton bei

2.65 (H, α -ständig zum Methyloxycarbonyl-Rest) und 7.62 (Formylproton) sind mit Struktur 30 zu vereinbaren. Im Infrarotspektrum sind Carbonylschwingungen bei 1735 und 1715 cm^{-1} zu erkennen. Der Molekülpeak bei $m/e = 348$ zeigt, daß Ameisensäure addiert worden ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum stimmt mit Struktur 30 überein.

Der Versuch, aus 30 mit Base Ameisensäure abzuspalten und dadurch 31 als Zwischenprodukt nachzuweisen, ergibt den Alkohol 32, dessen ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS) weitgehend dem von 30 entspricht. Anstatt des Formylprotons bei $\delta = 7.62$ ist ein gegen Deuterium austauschbares Hydroxylproton bei 2.63 hinzugekommen. Die Zuordnung des Formylesterprotons im Spektrum von 30 bei $\delta = 5.32$ bestätigt sich jetzt, denn im Alkohol 32 absorbiert das entsprechende Proton bei 3.95. Das Infrarot-Spektrum weist eine Bande bei 1730 cm^{-1} und eine breite Hydroxylbande bei 3400 cm^{-1} auf.



Eine bessere Möglichkeit, das Auftreten von 31 als Zwischenprodukt zu prüfen, hat sich ergeben, als uns dieses Produkt auf anderem Wege (siehe Abschnitt 1.4.2) in die Hände gefallen ist. Bei Behandlung mit Ameisensäure bleibt 31 aber unverändert.

Als Umlagerungsmechanismus schlagen wir die intermediäre Ausbildung der Stufen 33 und 34 vor. Die beständige Rotfärbung der Reaktionslösung ist mit dem dipolaren evtl. komplexstabilisierten Zwischenprodukt 33 zu vereinbaren. Die Addition der Ameisensäure geschieht vermutlich an eine

der ionischen Zwischstufen.

1.3.4 Diskussion

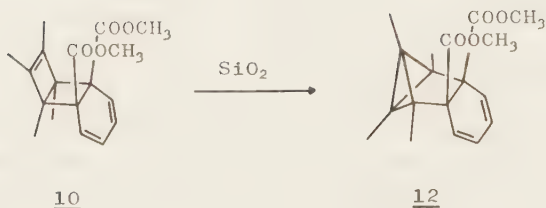
In dieser ersten Serie von Versuchen hat sich herausgestellt, daß die Cyclobutenderivate 10 und 13 ziemlich reaktionsträge sind bzw., wenn sie sich umsetzen, zu nicht erwünschten Folgeprodukten führen. Die Säure 15 ist, evtl. wegen einer Empfindlichkeit gegen Protonen, die für den Fall des Esters 10 bewiesen ist, nicht in Substanz zu fassen. Sterisch anspruchsvolle Reaktionen scheinen wenig Aussicht auf Erfolg zu haben.

Zwar erschöpfen sich mit diesen ersten Versuchen längst nicht alle Synthesmöglichkeiten, aber die Aussichten waren wenig verheißungsvoll, denn noch war kein Molekül gefunden, welches die Bedingungen erfüllte, die für eine silberkatalysierte Umlagerung gestellt sind. Der Sorge, in weiteren Versuchen Mißerfolge zu ernten, sind wir enthoben worden, als sich im Zuge der Verbesserung der Darstellung von Diester 10 ein Weg eröffnete, zu den begehrten Bicyclobutanderivaten zu kommen.

1.4 Umlagerungen mit Kieselgel und Aluminiumoxiden

1.4.1 Vorbemerkungen

Zur Verfolgung des unter Abschnitt 1.1 aufgestellten Konzepts wurden größere Mengen reiner Ausgangsprodukte benötigt. Bei der Chromatographie von Diester 10 haben wir verschiedene Lösungsmittel erprobt. Unter Verwendung von Benzol ist nach 30-stündiger Säulenchromatographie ein kleiner Anteil an Bicyclobutandiester 12 zu erkennen gewesen.

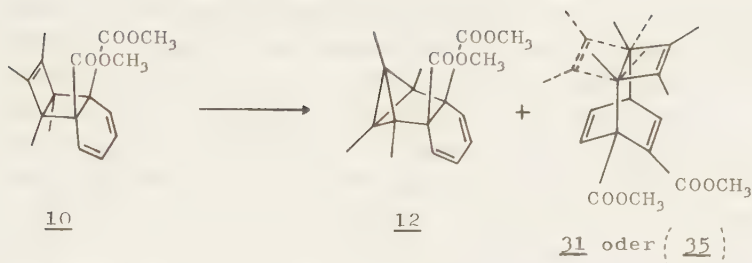


Dies gab Anlaß, vorhandene Substanzen mit dem tricyclischen Grundgerüst wie in 10 systematisch auf Umlagerungen an Kieselgel und Aluminiumoxiden zu untersuchen.

1.4.2 Umlagerung von Diester 10 an Kieselgel und Aluminiumoxiden

In Versuchsreihen haben wir geprüft, welche Bedingungen für eine optimale Ausbeute an Bicyclobutanester 12 eingehalten werden müssen. Verwendet man Kieselgel, eignet sich als Lösungsmittel absolutes Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff (sieben Tage Reaktionszeit, Raumtemperatur). Die Trennung des Produktgemisches ist aber schwierig, da die Laufzeit bei der Chromatographie nicht zu lang gewählt werden darf. Ein akzeptables Ergebnis wird nur durch präparative Schichtchromatographie (PSC) und anschließende Umkristallisation erreicht (Ausbeute an reinem Produkt: 35 %). Zudem lassen sich einerseits etwa 10 bis 30 Gewichtsprozent des Ausgangsproduktes nicht wieder vom Kieselgel eluieren, andererseits sind im Rohprodukt nur etwa 50 bis 65 % vom Bicyclobutandiester 12 enthalten neben etwa 5 % Ausgangsprodukt, etwa 5 % Phthalsäuredimethylester zusammen mit undefinierten Produkten.

Damit waren Bedingungen gefunden worden, die es erlaubten, Bicyclobutandiester 12 in etwa 35 %iger Ausbeute zu erhalten und von dieser Verbindung ausgehend weitere Bicyclobutan-Derivate zu synthetisieren.

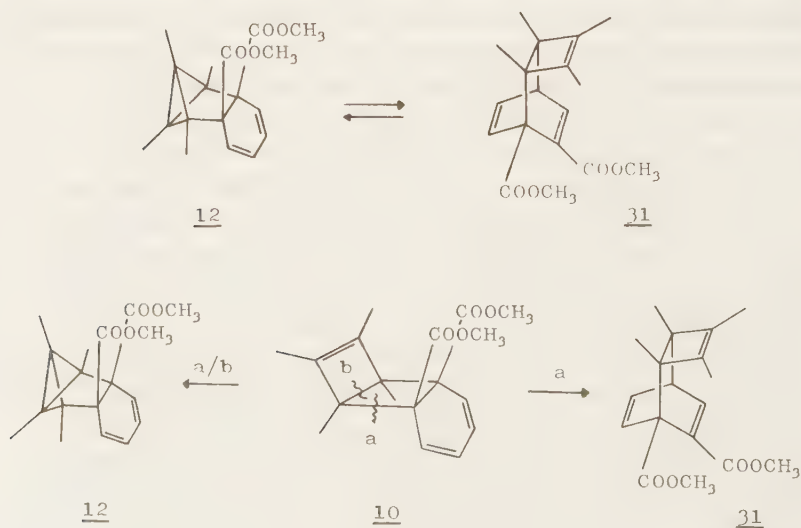


Das genannte Verfahren ist aber wegen der langwierigen und verlustreichen Reinigung des Produktes weiter verbesserungsbedürftig gewesen. Diese Verbesserungen haben sich aus Versuchsreihen zur Umlagerung mit Aluminiumoxiden ergeben. Mit den im Labor vorhandenen, längere Zeit gelagerten, sauren, neutralen und basischen Aluminiumoxiden der ursprünglichen Aktivität 1 ist zunächst folgendes Ergebnis erzielt worden: Es lassen sich etwa 95 % des eingesetzten Gewichtes wieder eluieren. Im Rohprodukt sind etwa 15 % Bicyclobutandiester 12 und etwa 75 % Barrelen-Derivat 31 enthalten, welches sich in etwa 60 %iger Ausbeute durch PSC und Umkristallisieren abtrennen läßt. Es ist zunächst unklar geblieben, ob es sich dabei um das syn- oder anti-Produkt (31 oder 35) handelt.

2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3.7.9-trien-1.8-dicarbonsäuredimethylester 31 bewirkt im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS) Methylester-Singulettts bei δ = 3.68 (3H) und 3.78 (3H), Singulettts bei 1.01 (3H) und 1.05 (3H) und ein verbreitertes Singulett bei 1.40 (6H), die vier Methylgruppen an einem Cyclobutenring zuzuordnen sind, der sich zudem an einem Signal bei m/e = 108 (Tetramethylcyclobutadien) im Massenspektrum zu erkennen gibt. Ein Dublett bei 7.11 (1H) bezeichnet ein olefinisches Proton, welches wegen Konjugation der Doppelbindung mit der Carboxylfunktion tieffeldverschoben ist, während zwei Multipletts bei 6.35 und 6.71 (je 1H) den Protonen an der isolierten Doppelbindung zukommen. Das biallylische Brückenkopfproton hat seine Resonanz bei 3.21 ppm (1H,

Multiplett). Das ^{13}C -NMR-Spektrum und zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum (KBr) bei 1745 und 1715 cm^{-1} sind mit Struktur 31 und 35 zu vereinbaren. Der Beweis, daß es sich nicht um das Stereoisomere 35 handelt, wird in Abschnitt 2 geführt.

Zur Steigerung der Ausbeute an Bicyclobutandiester 12 mußte festgestellt werden, in welcher Beziehung die Produkte 10, 12 und 31 zueinander stehen. Dazu haben wir diese drei in verschiedenen Umlagerungsversuchen an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid als Ausgangssubstanzen eingesetzt. Es zeigt sich, daß ein Reaktionsgleichgewicht zwischen 12 und 31 besteht, in dem 10 als Zwischenprodukt keine Rolle spielt. Ausgehend vom Cyclobutenderivat 10 bildet sich Bicyclobutandiester 12 als kinetisch gesteuertes Produkt formal durch Bruch einer Bindung bei -a- oder -b-, während das thermodynamisch bestimmte Produkt 31 formal auf einen Bindungsbruch bei -a- zurückzuführen ist (siehe Diskussion in Abschnitt 1.4.4).

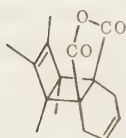


Die besten Bedingungen für die Umlagerung erweisen sich erwartungsgemäß als abhängig von der Qualität des verwendeten Aluminiumoxides: Nachdem das zuerst benutzte Material verbraucht war und frisches verwendet werden mußte, wurde eine neue Versuchsreihe nötig, um Bedingungen zu finden, die Ausbeute an 12 möglichst hoch zu halten. Dabei zeigte sich, daß die Reaktivität von basischem und neutralem zu saurem Aluminiumoxid ansteigt (nach 90 sec Reaktionsdauer: 0 % 10, 70 % 12, 30 % 31) und insgesamt die Reaktivität von neuem gegenüber gealtertem Säulen-Material stark erhöht ist.

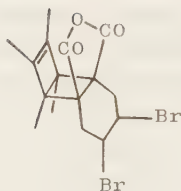
Zwei Wege können eingeschlagen werden, die Reaktion zu verlangsamen und unter Kontrolle zu halten: a) Desaktivierung des Aluminiumoxids mit Wasser und b) Verringerung der Aktivität durch Verwendung von Ether als Lösungsmittelzusatz. Weg a ist kaum brauchbar, da Zusatz von nur etwa 20 mg Wasser auf 100 g Aluminiumoxid bereits eine Aktivitätsänderung in gewünschter Größenordnung hervorruft, das Verfahren aber schlecht reproduzierbar ist. Besser geeignet ist Variante b. Das für neutrales Aluminiumoxid der Aktivität 1 zu empfehlende, gut handhabbare Lösungsmittelgemisch ist Benzol/Ether = 9/1, womit sich in 2.5 Std. Reaktionsdauer ein Produktgemisch von 11 % 10, 78 % 12 und 11 % 31 bildet.

1.4.3 Umlagerungsversuche mit weiteren Cyclobutenderivaten

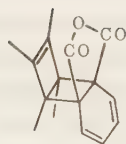
Der Gedanke hat nahe gelegen, das in den synthetischen Vorstufen 36, 37 sowie 13 enthaltene Cyclobutengerüst an Säulenchromatographiematerial zum Bicyclobutanskelett umzulagern. Aus 13 erhielt man direkt das aus geschildertem Grunde besonders begehrte Bicyclobutan-anhydrid 84, während in den aus 36 und 37 gewonnenen Isomeren mit bewährten Reaktionen die Hexadieneinheit eingeführt werden mußte. Versuche, die Anhydride 36 und 13 sowie das Dibromid 37 entsprechend Diester 10 an Kieselgel oder Aluminiumoxid umzulagern, schlugen aber fehl.



36



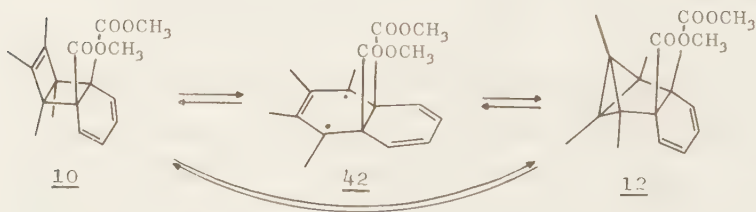
37



13

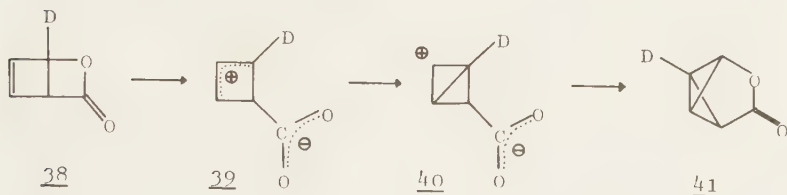
1.4.4 Diskussion

Die Valenzisomerisierung von Cyclobutenen zu Bicyclobutanen gelingt sowohl durch katalytische als auch thermische Induktion. Beispiele dafür sind die thermische Umlagerung von Cyclobutenester 10 ^{14,15)} bei Temperaturen um 100°C und die des bicyclischen α -Pyrons 38 zu dem tricyclischen Lacton 41 bei 25°C ³⁰⁾. Die silberkatalysierte Umlagerung gelingt mit dem Ozonid 22 ²²⁾, die Katalyse mit Säulen-chromatographiematerial mit dem Cyclobutenester 10.



Gemeinsam haben diese Reaktionen, daß sie im Grundzustand thermisch verbotene Valenzisomerisierungen und somit umgekehrt nur unter Metallkatalyse erlaubt sind ²⁰⁾. W. MAYER schlug deshalb für die thermische Umlagerung eine diradikalische Zwischenstufe 42 vor ¹⁴⁾, während COREY für die Umwandlung von 38 in 41 anhand der Stellung des Deuteriumatoms im Ausgangs- und Endprodukt dipolare Zwischenstufen

39 und 40 plausibel machte ³⁰⁾. Die Bildung eines Allylkations und eines Carboxylanions erlaubt hier, einen energetisch günstigen Weg einzuschlagen.

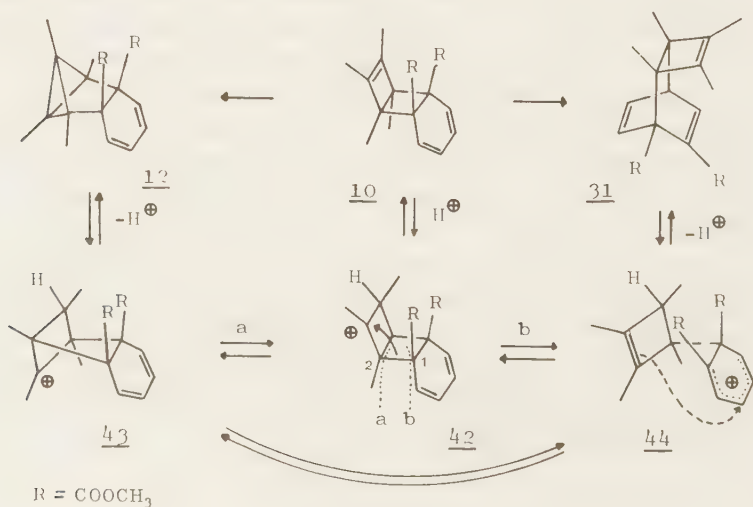


Die silberionenkatalysierte Umlagerung von Ozonid 22 ²²⁾ wurde bereits unter Abschnitt 1.2 insofern als ungewöhnlich angesprochen, daß eigentlich eine Isomerisierung zum Cyclohexadiensystem zu erwarten wäre. Da mehrere Autoren von Protonenkatalyse, ausgelöst durch Metallkatalysatoren, berichten ^{25a-f)}, sollte diese Möglichkeit auch im Fall des Ozonids erwogen werden.

Weil sich der Cyclobutendiester 10 mit Silberionen nicht umlagern läßt, kommen nur die anderen angesprochenen Reaktionsmechanismen in Frage. Silikagel wie auch Aluminiumoxid wirken zum einen auf Grund ihrer starken Polarität, zum anderen muß bedacht werden, daß diese Materialien aus dem Herstellungsprozess protonentragende Zentren haben dürften, selbst dann, wenn es sich um basisches Aluminiumoxid handelt. Durch die Polarität der Materialien wird die Ausbildung einer dipolaren oder ionischen Zwischenstufe begünstigt. Ein Hinweis dafür ist die Herabsetzung der Reaktivität des Aluminiumoxids durch Spuren von Wasser bzw. durch Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels bei Zusatz von Diethylether zum Benzol. Andererseits wirkt sich eine Erhöhung der Acidität des Aluminiumoxids drastisch in der Reaktionsgeschwindigkeit aus, woraus auf eine Protonenkatalyse geschlossen werden kann.

Dagegen scheint es ausgeschlossen, daß eine Radikalreaktion durch Aluminiumoxid oder Silikagel ausgelöst wird. In diesem Sinne sei bemerkt, daß wir im folgenden die Umlagerungen zwar ausschließlich protonenkatalysiert formulieren, aber dabei durchaus Oberflächeneffekte, π -Komplexe von Lewisäuren (Metallionen) und ähnliches in Betracht ziehen.

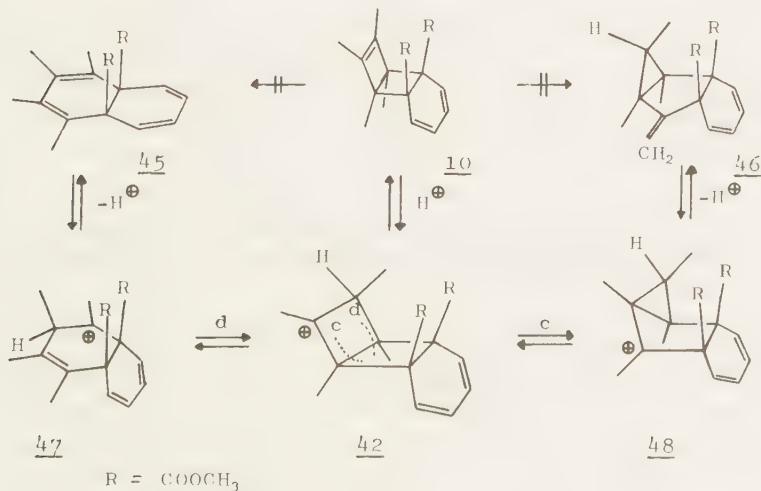
Für die protonenkatalysierte Umlagerung bieten sich verschiedene Wege an (dabei soll stellvertretend auch für weitere Beispiele an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß wir nicht zwischen endo- und exo-Protonierung unterschieden haben^{25f)}): Protonierung der Cyclobutendoppelbindung in 10 und Wagner-Meerwein-Umlagerung der C_1 - C_2 -Bindung von 42, Weg -a-, führt zum Norpinylkation 43. Als Triebfeder dieser Reaktion ist nicht nur die Erweiterung des zentralen Ringes zu betrachten, eine Reaktion, die in Analogie zur säurekatalysierten Umlagerung von Hexamethyl-Dewarbenzol zu erwarten ist^{31a)}. Das Kation ist zudem sterisch besonders prädestiniert mit der Dieneinheit einen π -Komplex zu bilden. Die Stabilisierung derartiger Kationen über π -Komplexe an Monoeneinheiten ist mehrfach propagiert worden³¹⁾. Die Deprotonierung von 43 führt zum Bicyclobutanderivat 12. Die zweite



Möglichkeit abzureagieren, besteht für Kation 42 im Bruch der Bindung C_1-C_2 auf Weg -b-. Dabei entsteht ein allyl-stabilisiertes Kation 44, aus dem Produkt 31 hervorgeht.

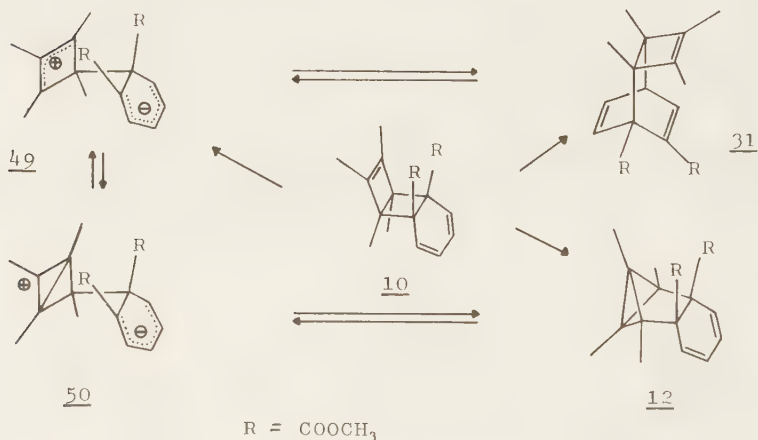
In der Gleichgewichtsreaktion zwischen 12 und 31 spielt das Zwischenprodukt 42 wohl keine Rolle. Vielmehr besteht die Möglichkeit, 43 und 44 direkt ineinander überzuführen. Dazu ist es notwendig, in 12 im ersten Reaktionsschritt die Bicyclobutan-Rückgratbindung zu protonieren, eine für 2,4-überbrückte Bicyclobutanderivate weniger geläufige Reaktion, die aber nicht unbekannt ist: Die Ausbildung eines Norpinylkations aus einem Bicyclobutanderivat, allerdings unter Verwendung von Quecksilber-II-acetat als Katalysator, ist von MÜLLER ³²⁾ beobachtet worden.

Tatsächlich erfolgt der Angriff einer Lewissäure auf Bicyclobutane stets an einem der Brückenkopfkohlenstoff-atome ^{25,33)}. Meist öffnet sich darauf eine der Bicyclobutan-seitenbindungen unter Bildung eines Cyclopropylcarbinylkations 48. Ist an Carbeniumionen gemäß 48 eine Methylgruppe vorhanden, wird die Reaktion gewöhnlich durch Deprotonierung beendet ^{17,18,31)}. Diese Reaktionsfolge ist auch an den Ozoniden 22 und 23 von SCHNEIDER beobachtet worden ³⁴⁾. Da wir kein Methylderivat 46 gefunden haben,



schließen wir aus, daß sich aus 12 die reaktive Zwischenstufe 48 bildet oder diese durch Umlagerung der Zwischenstufe 42 auf Weg -c- hervorgebracht wird. Auch die vierte Reaktionsmöglichkeit von 42, Weg -d-, wird nicht vollzogen, denn dann sollte Produkt 45 und/oder entsprechende Methylenderivate mit verschobenen Doppelbindungen gefunden werden.

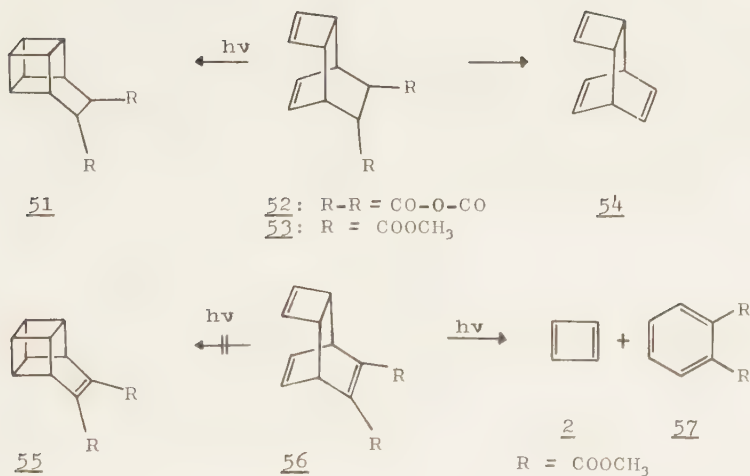
Die Formulierung eines Mechanismus über dipolare Zwischenstufen 49 und 50 besticht durch ihre Analogie zu denen, die als Ionen 39 und 40 bereits vorgestellt wurden. Aber unter dem Gesichtspunkt, daß 12 schneller entsteht als 31, ist es wenig sinnvoll, die energiereiche Bicyclobutylkation-Zwischenstufe 50 via 49 zu formulieren, während 31 direkt aus 49 entstehen kann.



2. Derivate von 2.3.4.5-Tetramethyl-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3.7.9-trien-1.8-dicarbonsäure-dimethylester (31)

2.1 Vorbemerkungen

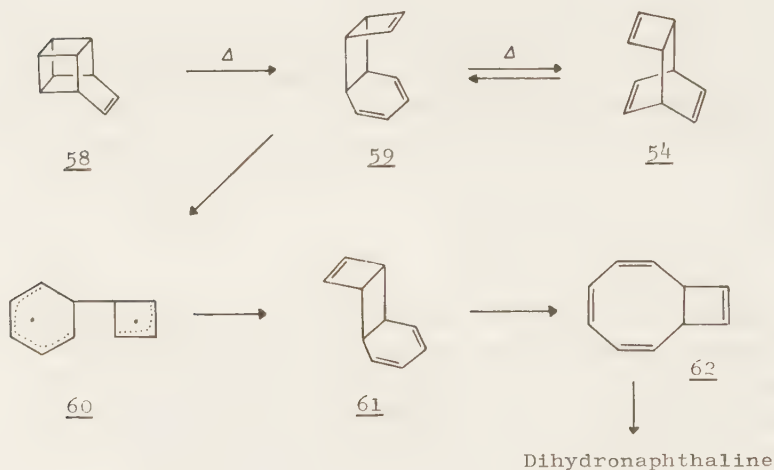
Bei der Identifizierung der Verbindung 31 allein aus den spektralen Daten ist eine Verwechslung mit dem Stereoisomeren 35 möglich, bei der die Cyclobuteneinheit anti-ständig zu den Esterfunktionen angeordnet ist.



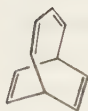
Bei dem Derivat 31 handelt es sich um einen Abkömmling des "NENITZESCU'schen Kohlenwasserstoffs" 54 ³⁵⁾, dessen Synthese auf ein von REPPE dargestelltes Anhydrid 52 zurückgeht ³⁶⁾. Der Beweis für die anti-Stellung des Cyclobutenringes in bezug auf die Reste R ist fast zur gleichen Zeit am Anhydrid 52 von MASAMUNE ³⁷⁾ und am Diester 53 von LEHN ³⁸⁾ geführt worden, indem sie diese Substanzen unter Bestrahlung mit UV-Licht in die Basketanderivate 51 überführten. Anders verhält sich das den zu untersuchenden Produkten 31/35 ähnlichere Trien 56: Der Versuch, auf photochemischem Weg das Basketen 55 herzustellen, gelingt nicht. Vielmehr wird 56 in Cyclobutadien 2 und Phthalsäuredimethylester 57 gespalten ³⁹⁾.

Belichtung von Tricyclus 31 bzw. 35 könnte dementsprechend zur Abspaltung von Tetramethylcyclobutadien oder zu einem Basketen führen, welches anhand der bleibenden olefinischen Protonen Auskunft über die syn- oder anti-Stellung des Cyclobutenringes gäbe.

Der "NENITZESCU'sche Kohlenwasserstoff" 54 war Ausgangs- und Kristallisationspunkt mehrerer von verschiedenen Autoren kontrovers diskutierter Umlagerungen, die zu Naphthalinderivaten führten. NENITZESCU schlug mit großer Intuition 59 als eine reaktive Zwischenstufe vor ⁴⁰⁾. MASAMUNE leitete aus Versuchen zur thermischen Spaltung von Baseketenderivat 38 ⁴¹⁾ ein Cope-Gleichgewicht zwischen 54 und 59 ab, was von



VEDEJS durch Synthese und Thermolyse von 59 gesichert werden konnte ⁴²⁾. VEDEJS vervollständigte endlich den Mechanismus der thermischen Umlagerung des "NENITZESCU'schen Kohlenwasserstoffs" insoweit, als die Naphthalinderivate aus einem Gleichgewicht zwischen 54 und 59 über die unter den Pyrolysebedingungen instabilen bzw. reaktiven Zwischenstufen 60, 61 und 62 entstehen sollen. Ringöffnung von 54 zu 63 dürfte nur als geringfügige Nebenreaktion eine Rolle spielen ⁴³⁾. Andere Autoren hielten Reaktionswege z. B. über die Valenzisomeren 63, 64, 65 und 66 für plausibel ⁴⁴⁾. Der Versuch, aus 56



63



64



65



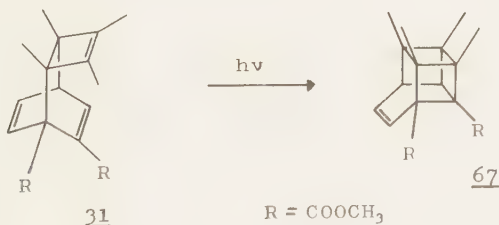
66

thermolytisch Cyclobutadien abzuspalten, war vergeblich ⁴⁰⁾.

Vor dem Hintergrund dieser zahlreichen zum Teil widersprüchlichen Arbeiten versprochen Photolyse und Thermolyse des Diesters 31 bzw. 35 interessante Ergebnisse.

2.2 Belichtung von Dimethylester 31

Unsensibilisierte Belichtung von 31 in Methylcyclohexan-D₁₄ bei 254 nm (Hg-Niederdrucklampe, Vycorfilter) führte in rascher Reaktion mit guter Ausbeute zu Basketen 67, welches sich bei der Isolation als ziemlich instabil herausstellte. Es ist bei Raumtemperatur unbeständig und läßt sich nicht an Silicagel chromatographieren.



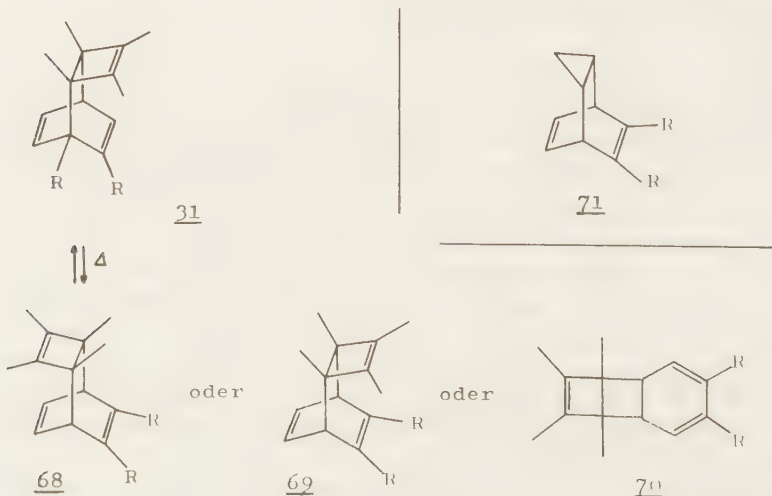
Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS) deuten zwei Signale bei $\delta = 3.48$ und 3.68 (je 3H) auf einen asymmetrischen Ester hin. Vier Singulets bei 0.73 , 0.84 , 1.05 und 1.17 (je 3H), also bei höherem Feld als im Ausgangsprodukt 31, zeigen, daß die Methylgruppen an gesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Nur noch zwei olefinische Protonen (Dublett bei 6.65 und Quartett bei 6.30) neben einem allyl-ständigen Brückenkopfproton (Multipllett bei 3.16) und einem gesättigten Brückenkopfproton (Dublett bei 2.35) passen gut zur Basketenstruktur 67. ^{13}C -NMR-Spektrum, IR-Spektrum (Carbonylbande bei 1733 cm^{-1}) und Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 302$) bestätigen diese. In den Bruchstücken mit $m/e = 138$ (100 %, Dimethylcyclobutadiencarbonsäuremethylester) und 108 (91 %, Tetramethylcyclobutadien) dokumentieren sich die beiden Möglichkeiten des Basketens, intermediär zu Derivaten des "NENITZESCU'schen Kohlenwasserstoffes" zu öffnen.

Somit ist bewiesen, das bei den protonenkatalysierten Umlagerungen syn-Tricyclus 31 und nicht 35 entsteht.

2.3 Thermolyse von Dimethylester 31

Thermolysen von Dimethylester 31 in kondensierter Phase und zwecks ^1H -NMR-Kontrolle in Diphenylether ergaben, daß sich bei 120 bis 170°C ein Gleichgewicht zwischen Ausgangsprodukt und einer Spezies einstellt, deren Daten nicht eindeutig zwischen den Strukturen 68, 69 und 70 unterscheiden lassen.



$\text{R} = \text{COOCH}_3$

Nach dem ^1H -NMR-Spektrum handelt es sich um einen symmetrischen Diester (Singulett bei $\delta = 3.75$, 6H). Die Methylgruppen des Cyclobutenringes absorbieren bei 1.07 und 1.36 (Singuletts für je 6H), während zwei Multipletts bei 3.52 und 6.23 (je 2H) allylischen und olefinischen Protonen zukommen. Das IR-Spektrum (CCl_4) hat eine starke Carbonyl-Bande bei 1720 cm^{-1} , die im KBr-Pressling in zwei Banden aufspaltet, sowie Doppelbindungs-Schwingungen bei 1635 und 1600 cm^{-1} . Das gesamte Spektrum zeigt sehr große Ähnlichkeit mit dem der nicht methylierten Substanz 56. Das ^{13}C -NMR-Spektrum kann allen drei Strukturen zugeordnet werden. Das UV-Spektrum (λ_{max} (Ethanol) = 272 nm, $\epsilon = 1056$; Endabsorption ab 260 nm ansteigend) ist dem von Monohomobarrelen 71 ⁴⁵⁾ (λ_{max} (Ether) = 257 nm, $\epsilon = 2060$; Schulter bei 280 nm, $\epsilon = 800$) ähnlich. Struktur 70 haben wir auf Grund des IR-Spektrums, des UV-Spektrums und von Versuchen, die in Abschnitt 2.4 zusammengefaßt sind, ausgeschlossen. Damit ist dem Umlagerungsprodukt die Konstitution 68 oder 69 zuzuschreiben.

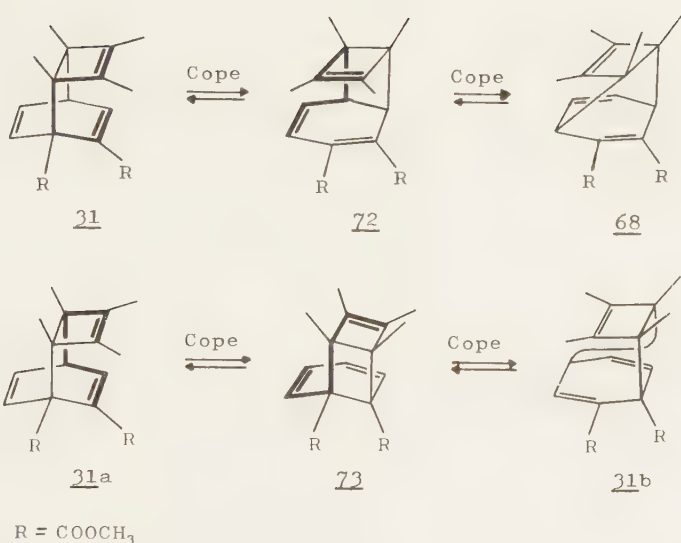
Bei einer ^1H -NMR-Messung bei 203°C haben wir keine Koaleszenz der Methylgruppen feststellen können. Damit ist eine schnelle Rotation einer formalen Tetramethylcyclobutadien-Einheit über einer durch ein Phthalsäureester-Basismolekül vorgegebenen Ebene - die formelmäßige Beschreibung wäre ähnlich dem Komplex 11 - auszuschließen.

Dagegen haben wir die Kinetik der Umlagerung von 31 näher untersucht. Die gemessenen Daten sprechen für eine Reaktion erster Ordnung. Die Aktivierungsparameter ergeben sich aus nachstehender Tabelle 1:

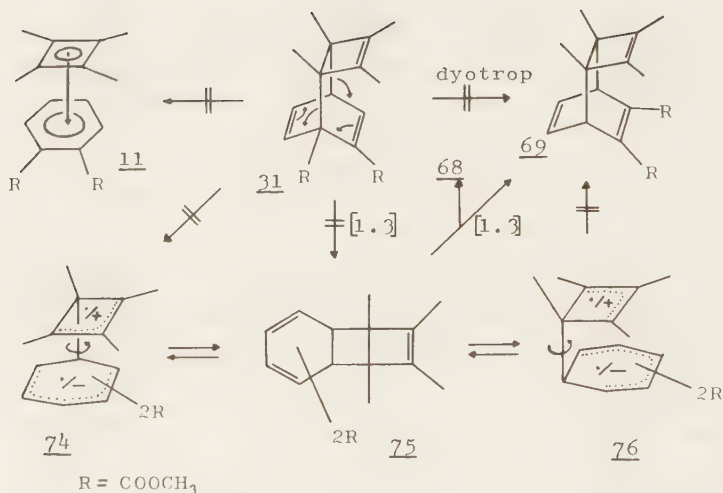
	Hinreaktion	Rückreaktion
E_A /kJ mol ⁻¹	144.4 ± 7.1	141.9 ± 7.1
/kcal mol ⁻¹	34.5 ± 1.7	33.9 ± 1.7
lg A	15.0 ± 0.9	14.1 ± 0.9
$\Delta H^\ddagger$ /kJ mol ⁻¹	141.1 ± 66.9	138.2 ± 7.5
/kcal mol ⁻¹	33.7 ± 1.6	33.0 ± 1.8
$\Delta S^\ddagger$ / J grd ⁻¹ mol ⁻¹	31.8 ± 16.7	14.7 ± 17.6
/ cal grd ⁻¹ mol ⁻¹	7.6 ± 4.0	3.5 ± 4.2
$\Delta G^\ddagger$ /kJ mol ⁻¹	128.1 ± 13.4	132.3 ± 14.7
/kcal mol ⁻¹	30.6 ± 3.2	31.6 ± 3.5
$\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Rück}}^\ddagger = - 4,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (- 1.0 kcal mol}^{-1}\text{)}$		

Tabelle 1: Aktivierungsparameter der Thermolyse der Verbindungen 31 bzw. 68

Zum Mechanismus: Der von VEDEJS beschriebene Reaktionsverlauf (59 → 60 → 61 → 62)⁴³⁾ tritt bei den hier angewendeten Temperaturen (um 150°C) in den Hintergrund. Statt dessen isomerisiert 31 zu 68 oder 69. Die Bildung von 68 ist durch über die Verbindung 72 ablaufende Cope-Umlagerungen zu verstehen. Das Verhalten von 72 ist in Analogie zu sehen zu dem der von NENITZESCU postulierten⁴⁰⁾ und von MASAMUNE und VEDEJS bewiesenen^{41,43)} Zwischenstufe 59. Wählt man als Cope-Zwischenprodukt das Positionsisomere 73, kommt man zum Spiegelbild 31b der Ausgangsverbindung.



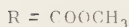
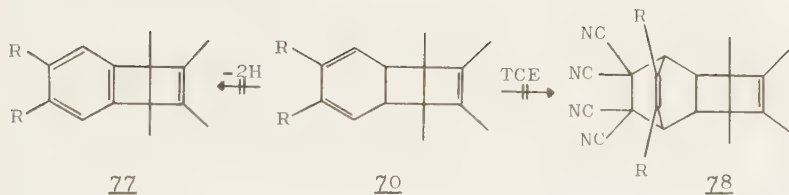
Nimmt man für das Umlagerungsprodukt die syn-Struktur 69 an, kommen andere Mechanismen in Frage, die wir auch für die Bildung von 68 in Betracht gezogen haben. Wie im nachstehenden Formelbild angegeben, sind diradikalische oder dipolare Zwischenstufen 74 und 76 zu erwägen. Eine sigmatrope [1.3]-Umlagerung würde Inversion am wandernden Kohlenstoffatom voraussetzen und scheidet genauso wie der Komplex 11 aus, der aus Matrix-Belichtungen bekannt ist ^{1d)} und beim Auftauen unter Erhalt des aromatischen Systems in die Komponenten zerfällt. Eine dyotrope Umlagerung 31 → 69 hätte, da an ihr eine "falsche" Zahl von Elektronen beteiligt wäre, eine ähnlich große Aktivierungsbarriere wie die radikalische ⁴⁶⁾. VEDEJS bestimmte für die radikalische Reaktionsfolge (59 → Dihydronaphthaline) eine Aktivierungsenergie von $E_a = 46,4 \text{ kcal/mol}$ bei Reaktionstemperaturen um 300°C ⁴³⁾. Die von uns gemessenen Aktivierungsparameter sprechen demnach für die Folge von Cope-Umlagerungen.



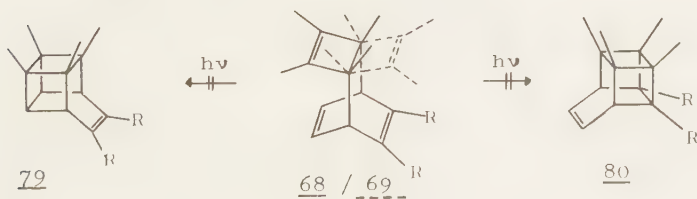
2.4 Untersuchungen zur Struktur von Thermolyseprodukt 68, 69 oder 70

Um das Produkt der Thermolyse von 31 zweifelsfrei identifizieren zu können, haben wir zusätzliche Versuche durchgeführt. Es bietet sich an, das vermutete Dien 70 eine Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanethylen (TCE) oder Acetylendicarbonsäuredimethylester eingehen zu lassen, die Methode, mit der MASAMUNE Zwischenprodukt 59 abgefangen hat ⁴¹⁾, oder mit Dichlordicyaninon (DDC) oxidativ zu aromatisieren. Dagegen sollten 68 und 69 entsprechend dem Versuch mit 31 durch Belichtung in Basketene zu überführen und anhand der Anzahl olefinischer Protonen zu unterscheiden sein.

Da bei den Diels-Alder- und Dehydrierungsversuchen sowohl unter milden Bedingungen (RT) als auch bei scharfer Reaktion (100°C) nicht die gewünschten Reaktionen eintraten, vielmehr das Ausgangsprodukt weitgehend erhalten blieb, haben wir die Struktur 70 ausgeschlossen.



In einer Reihe von Belichtungsversuchen war trotz weitgehender Variationen als einziges Produkt Phthalsäuredimethylester identifizierbar, während das Ausgangsprodukt vollständig zerstört wurde. Die Belichtungen wurden in acetonischer Lösung mit Hg-Niederdrucklampen (Quarzglas und Vycor) und Hg-Hochdrucklampen, jeweils bei Raumtemperatur und gekühlt bis -78°C , durchgeführt. Zusatz eines weiteren Sensibilisators (Benzophenon) führte zum gleichen Ergebnis.



2.5 Diskussion

Auf Grund der Aktivierungsparameter und der sehr einheitlichen, sauberen Thermolysereaktion halten wir es für plausibel, daß bei der Thermolyse von 31 durch eine Folge von Cope-Umlagerungen Produkt 68 entstanden ist. Die negativ ausgefallenen Reaktionen, die als Stütze für Struktur 70 unternommen worden sind, schließen eine solche aus.

Der chemische Nachweis der räumlichen Anordnung des Cyclobutenringes in 68/69 ist nicht gelungen.

Eine mögliche Ursache dafür, daß wir Basketenderivate 79/80 nicht gefunden haben, besteht vielleicht darin, daß Molekül 68 vorliegt und die Photoanregung in der Doppelbindung stattfindet, die mit den Carbonylfunktionen konjugiert ist und somit die für die [2+2]-Photoaddition ungeeignete Doppelbindung aktiviert wird. Für die Belichtung der asymmetrischen Verbindung 31 hat diese Problematik nicht bestanden. Weiterhin scheint es möglich, daß Produkt 79 selbst Photoreaktionen eingeht. Die Photospaltung von 68 scheint vorwiegend in Richtung Phthalsäuredimethylester und Tetramethylcyclobutadien zu gehen, dessen Stationärkonzentration aber so klein bleibt, daß das Dimere, "LOUIS'scher-Kohlenwasserstoff (LKW)", nicht in Erscheinung tritt. Weiterhin ist schon von MAYER beobachtet worden, daß der an sich photostabile LKW in Gegenwart von Sensibilisatoren Folgereaktionen eingeht ¹⁴⁾. Auch MILLER und HEDAYA haben bei der Belichtung der nicht substituierten Verbindung 56 kein Basketenderivat gefunden, sondern eine Reihe von Spaltprodukten, die auf Cyclobutadien als Zwischenstufe und auf Radikalprozesse schließen lassen ³⁹⁾.

In summa kann man festhalten, daß die Substanzen 31 bzw. 68 bei Thermolyse und Photolyse ähnliches Verhalten zeigen wie die nicht methylierten bzw. gänzlich unsubstituierten.

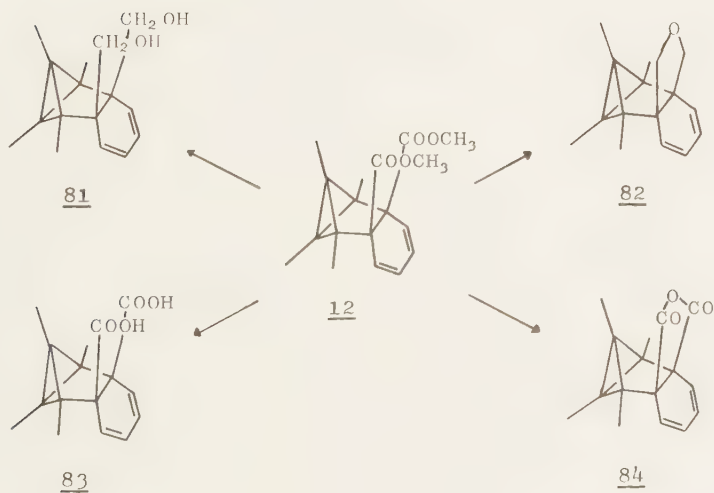
3. Derivate von 2.3.4.5-Tetramethyl-tetracyclo
[4.4.0^{2.4}.0^{3.5}] deca-7.9-dien-1.6-dicarbonsäure-
dimethylester (12)

3.1 Vorbemerkungen

Mit dem Bicyclobutandiester 12 ist eine potentielle Quelle für die Synthese weiterer Tetrahedranvorstufen gefunden worden. Die Matrix-Belichtung dieses Esters selbst führt zu Schwierigkeiten bei der Interpretation des IR-Spektrums ^{3f)}.

Besonders günstige Verhältnisse sind dagegen beim entsprechenden Anhydrid 84 zu erwarten. Folglich mußte der Schwerpunkt auf der Synthese dieser Verbindung liegen. Daneben sollten aber auch weitere Abkömmlinge von 12, die Analoga zu den entsprechenden Cyclobutenderivaten darstellen würden, für vergleichende Belichtungsversuche von Nutzen sein.

Aus dem fehlgeschlagenen Verseifungsversuch des Cyclobuteneesters 10, der zu dem deuterierten Bicyclobutanester 29 geführt hatte, war bereits zu erkennen, daß die Verseifung des Bicyclobutanesters nicht glatt von statten gehen würde. Das Synthesekonzept für das Anhydrid 84 war daher ambivalent angelegt: einerseits sollen Verseifungs-, andererseits Reduktions- und Oxidationsversuche durchgeführt werden.



3.2 Acidolysen und Verseifungsversuche mit dem Bicyclobutandiester 12

3.2.1 Vorbemerkungen

Aus einer großen Zahl von Vorversuchen kristallisierten sich zunächst diejenigen Bedingungen heraus, unter denen Ausweichreaktionen eintreten, welche Ausdruck für die Instabilität des Bicyclobutangerüstes waren, die uns aber den schmalen Pfad für die geeignete Reaktionsweise bei der Darstellung des Anhydrids wiesen.

Da wir Versuche mit Kalilauge und solche unter sauren Bedingungen anfangs parallel geführt haben, sind diese zunächst in den Abschnitten 3.2.2 bis 3.2.4 gebündelt.

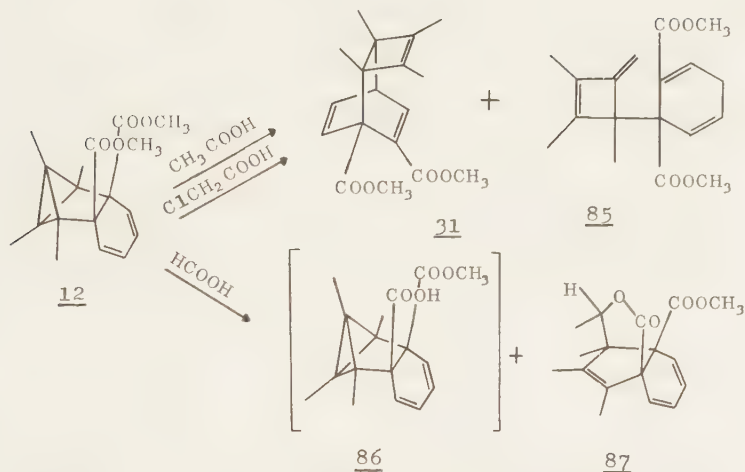
3.2.2 Acidolysen von Diester 12 mit Carbonsäuren

Den Acidolysen liegt der Gedanke zugrunde, daß in einer Gleichgewichtsreaktion ein Austausch der Methoxylgruppen eintreten und der entstehende flüchtige Ester durch Einleiten von Stickstoff dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden sollte ⁴⁷⁾.

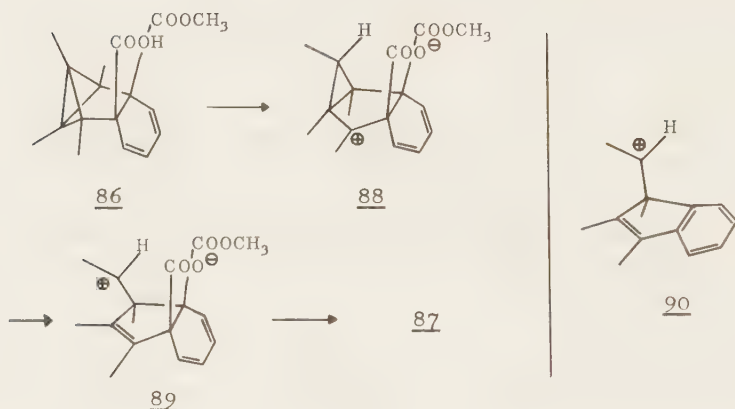


Bei Raumtemperatur tritt mit Essigsäure (Chinolinlösung von 12) keine Reaktion ein. Wird bei 70°C gearbeitet, hält der Diester 12 der langen thermischen Belastung von 80 Stdn. nicht stand und zerfällt in Phthalsäuredimethylester und Methylenprodukt 85, die übrigens schon bei der reinen Thermolyse des Cyclobutendiesters 10 aufgetreten waren ¹⁴⁾. Außerdem läuft in Konkurrenz zur thermischen Umwandlung die protonenkatalysierte Umlagerung des Bicyclobutangerüstes zu 31 ab. Auch der Einsatz von Chloressigsäure in Dimethylformamid führt zu diesem Ergebnis. Um die hohe Temperatur zu meiden, haben wir Ameisensäure als stärkere Säure (bezogen auf Essigsäure) und als Lösungsmittel höherer Polarität gewählt. Dabei setzt sich Bicyclobutandiester 12 in

nur 90 min zu Produkt 87 um.



Vermutlich tritt zunächst Acidolyse zur Monocarbonsäure 86 ein, welche dann in schneller Folgereaktion protonenkatalysiert zu 87 umlagert. Dabei wird, wie stets zu erwarten, ein Brückenkopfkohlenstoffatom von einem Proton angegriffen, woraufhin sich, wie bei 2,4-überbrückten Bicyclobutanen üblich ^{25a,d-f;33}), eine Seitenbindung unter Bildung eines Cyclopropylcarbinylkations 88 öffnet. Bei der Verlagerung der positiven Ladung entsteht zwar aus einem tert. Carbeniumion ein sekundäres (in 89). Dieses könnte aber über einen Nachbargruppeneffekt stabilisiert sein. Ringschluß mit der Säurefunktion führt dann zum vorgeschlagenen Produkt 87.

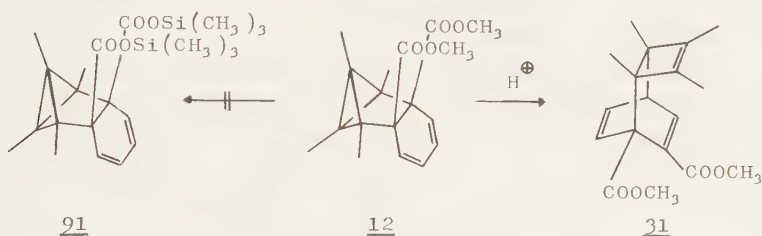


Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS) fällt zunächst das Vorhandensein von nur einer Esterfunktion auf ($\delta = 3.69$, 3H). Ein weiteres Proton bei 4.52 spaltet in ein Quartett auf; die entsprechende Kopplung findet sich bei einem Methyldublett bei 1.30 wieder, Hinweis auf eine $\text{CH}_3\text{-CHR-O-}$ Funktion. Offenbar sind zwei Methylgruppen an einer Doppelbindung (verbreitertes Signal bei 1.71, 6H) und eine Methylgruppe an einem gesättigten C-Atom (Singulett bei 1.07, 3H) erhalten geblieben. Ein sehr breites Multiplett bei 5.77 (4H) weist auf eine stark asymmetrische Umgebung des Diensystems hin. Im IR-Spektrum dominieren zwei Carbonylbanden (1760 und 1730 cm^{-1}). Aus der Bande bei höherer Wellenzahl sollte nicht auf ein Fünfringlacton, eher auf ein gespanntes Sechsringlacton geschlossen werden. Dem Massenspektrum mit dem Molekülionensignal bei $m/e = 288$ fehlt ein Signal bei $m/e = 108$, folglich sollte keine Cyclobuteneinheit mehr enthalten sein. Abspaltung von CO_2 und COOCH_3 führt zum größten Signal bei $m/e = 185$ (Bruchstück **90**). Das ^{13}C -NMR-Spektrum stützt Struktur **87**.

3.2.3 Versuch der Silylierung und Hydrolyse

Eine Umsetzung mit dem Silylierungsreagenz Trimethyliod-silan ⁴⁸⁾ und anschließende Verseifung erscheint attraktiv, da die große Affinität des Siliciums zu Sauerstoff ausgenutzt wird und der Reaktionsmechanismus ganz anderer Art als der der Acidolyse oder alkalischen Verseifung ist. Somit bietet sich die Gelegenheit, dort auftretende Schwierigkeiten zu umgehen.

Die Reaktion wurde unter Stickstoff im NMR-Rohr durchgeführt. Es zeigte sich, daß zunächst nicht die gewünschte Silylierung zu 91 eintrat, sondern in glatter und schneller Reaktion das bekannte Umlagerungsprodukt 31 entstand.



Es ist unvermeidlich, daß bei der Darstellung des Reagenz Säurespuren auftreten. Offensichtlich findet die protonenkatalysierte Umlagerung wesentlich rascher statt als die gewünschte Silylierung.

Die in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 beschriebenen Versuche machen deutlich, daß der Bicyclobutandiester 12 thermisch wenig belastbar ist und saure Reaktionsführung zu Umlagerungen im Bicyclobutangerüst führen kann. Als positiv muß bemerkt werden, daß offenbar wenigstens die Acidolyse einer Esterfunktion gelungen ist.

3.2.4 Verseifungsversuche mit Basen

In einer Reihe zunächst mit Kaliumhydroxid in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführter Versuche erwies sich Diester 12 als stabil. Bei Temperaturerhöhung auf 60°C entstanden undefinierte Produkte. Auch durch Phasentransferkatalyse mit Benzyltriethylammoniumchlorid und 50 %iger Natronlauge in Methylenchlorid und in Tetrachlorkohlenstoff war in sechs Tagen bei Raumtemperatur kein Umsatz zu erreichen.

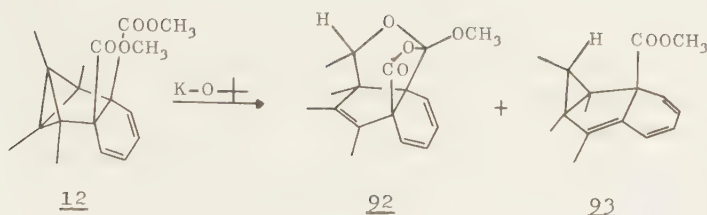
Die besondere Stabilität des Esters 12 zeigte sich auch am Austausch der Methoxylgruppen gegen Deutero-Methoxylgruppen, wenn dieser in Deutero-Methanol bei 60°C mit überschüssigem Kaliumhydroxid behandelt wurde, ein Phänomen, welches wir bereits als Nebenreaktion bei gleicher Behandlung des Cyclobutendiesters 10 beobachtet hatten.

Folglich muß davon ausgegangen werden, daß, wenn ein Austausch der Methoxylgruppen möglich ist, auch eine Substitution gegen andere Alkoholreste eintreten könnte.

3.2.5 Umesterung und Verseifung

3.2.5.1 Versuche mit Kalium-tert-butylat

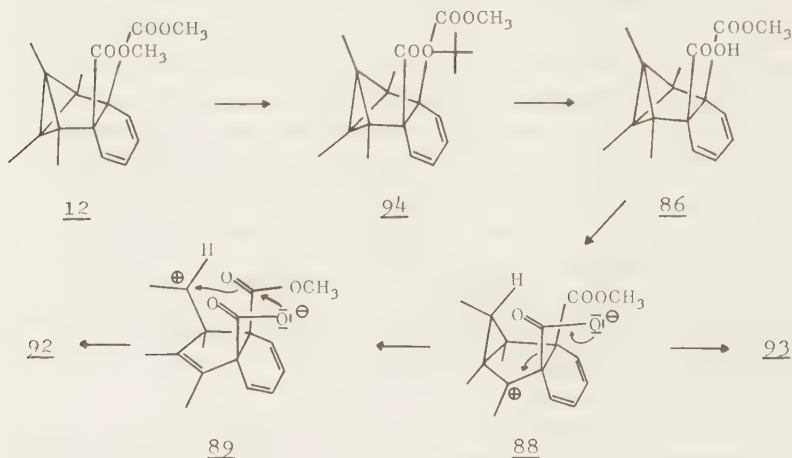
Von den Umesterungen von Diester 12 mit tert-Butanol zeigen nur die einen erheblichen Umsatz, bei denen eine absolute Kalium-tert-butylat-Lösung (etwa 0,8 M) eingesetzt wird. Zusatz von nur wenig Wasser unterdrückt die Reaktion und der Ester 12 bleibt erhalten. Bei der wäßrigen Aufarbeitung wird aus dem basischen Medium Ausgangsprodukt extrahiert, aber kein tert -Butylester. Nach Ansäuern und Ausethern haben wir aus dem Produktgemisch zwei Substanzen, 92 und 93, isoliert. Der naheliegende Gedanke, es müsse sich um Säuren handeln, ist durch zwei Versuche widerlegt worden: Beide Substanzen lösen sich nicht wieder in 10 %iger Kalilauge und sind gegen Diazomethan beständig.



Substanz 93 hat ein unkompliziertes ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS): Drei Methylgruppen sind an gesättigte C-Atome gebunden (Singulets bei $\delta = 0.97, 1.03$ und 1.22 - gesättigtes C-H ist verdeckt -) und eine an ein olefinisches C-Atom (verbreitertes Singulett bei 1.80). Es ist nur noch eine Esterfunktion vorhanden (Singulett bei 3.55 , 3H). Das Zentrum eines breiten Multipletts für vier olefinische Protonen liegt bei 6.00 . Wird das Spektrum in Deuterobenzol aufgenommen, zeigt eine Methylgruppe ein Dublett (0.86 , $J = 4$ Hz, 3H), während unter der Methylgruppe bei 1.23 ein Quartett angedeutet ist (insgesamt 4H). Im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei 1728 cm^{-1} für die gesättigte Esterfunktion bezeichnend. Im UV-Spektrum gibt sich die Trien-Struktur durch ein Maximum bei 318 nm ($\epsilon = 9114$) zu erkennen. ^{13}C -NMR- und Massenspektrum ($M^+ = 244$) bestätigen Struktur 93.

Die Substanz 92 hat ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS) wie Lacton 87: Offensichtlich handelt es sich wieder um eine $\text{CH}_3\text{-CHR-O}$ -Einheit (Quartett, 1H , bei $\delta = 4.21$; Dublett, 3H , bei 1.29), eine Methylgruppe an einem gesättigten C-Atom (Singulett, 3H , bei 0.95) und vicinale Methylgruppen an einer olefinischen Bindung (verbreiterte Singulets bei 1.57 und 1.76 , je 3H). Bei 3.50 zeigt sich eine Methoxyfunktion (Singulett, 3H) und bei 5.81 erscheinen vier Protonen an einer Dieneinheit. Im IR-Spektrum (KBr) gibt sich das Fünfring-Lacton durch eine Bande bei 1775 cm^{-1} zu erkennen. Das Massenspektrum kommt demjenigen der Sub-

stanz 87 sehr nahe (größtes Signal bei $m/e = 185$, Struktur 90), allerdings fehlt das M^+ -Signal, da CO_2 abgespalten wird. Die höchste Massenzahl liegt daher bei $m/e = 244$. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Substanzen ähneln sich sehr. Der einzige gravierende Unterschied ergibt sich daraus, daß eine Carbonylfunktion in Lacton 87 durch das dreifach sauerstoffsubstituierte C-Atom ersetzt ist. Aus dem Vergleich der Spektren kann man diesem C-Atom das Signal bei $\delta = 128,6$ zuordnen. Als Vergleichssubstanz bietet sich Orthoameisensäureethylester an, dessen zentrales C-Atom bei 127,2 absorbiert ⁴⁹⁾. Die relative Tieffeldverschiebung des Signals von 92 ist wegen der Nachbarschaft der Carbonylfunktion verständlich.



Welchem Mechanismus folgend könnten die beiden Produkte entstehen? Zunächst sollte sich der Mono- $tert$ -butylester 94 bilden, der unter den Bedingungen der Aufarbeitung schnell verseift wird. Beim Ansäuern lagert sich die frei werdende Carbonsäure 86 einerseits rasch unter Protonenkatalyse in Endprodukt 92 um. Andererseits decarboxyliert die Stufe 88 zu 93, ähnlich wie das von β - γ -ungesättigten

Carbonsäuren bekannt ist. Daß die gleiche Zwischenstufe 88 wie bei der Acidolyse des Diesters 12 durchlaufen wird, aber verschiedene Produkte gebildet werden (87 bzw. 91 und 92), kann evtl. auf einen Lösungsmittelleffekt zurückgeführt werden.

Aus den Versuchen mit Kalium-tert-butylat geht hervor, daß das Konzept der Umesterung zwar den richtigen Weg weist, aber obige Versuchsbedingungen nur zum Austausch einer Methoxygruppe ausreichen. Folglich haben wir ein wirksames, stärker nucleophiles Reagenz eingesetzt, nämlich Kalium-tert-butylat in DMSO, KtBD⁵⁰⁾. Dabei wird der Diester 12 in zwanzig Stunden bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt. Als einziges Produkt haben wir 93 isoliert, der Orthoester 92 fehlt ganz.

Dieses Ergebnis erlaubt festzustellen, daß entweder die Nucleophilie des Reagenzes nicht ausreicht, oder die tert-Butylgruppen sterisch zu anspruchsvoll sind.

3.2.5.2 Versuche mit Lithium-n-propylmercaptid

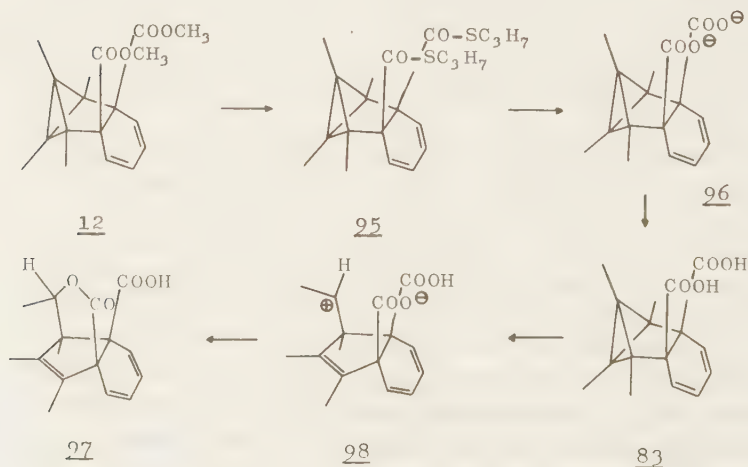
Durch die Erhöhung der Nucleophilie und Herabsetzung der sterischen Hinderung verspricht $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-S-Li}$, gelöst in HMPT, ein gut geeignetes Reagenz zu sein. Dieses hat selbst bei Raumtemperatur eine drastische Beschleunigung von Esterhydrolysen gegenüber Kalium-tert-butylat bewiesen⁵¹⁾.

Schon der erste Versuch bestätigte unsere Annahme: Bei Raumtemperatur war Bicyclobutandiester 12 in weniger als zwanzig Minuten mit dem Mercaptid (nach schwachsaurer, wäßriger Aufarbeitung) fast quantitativ zu Produkt 93 umgesetzt. Daneben entstand in geringer Menge Verbindung 92.

Im folgenden Versuch haben wir die Temperatur fünfzehn Minuten auf 70°C gesteigert, im Vertrauen darauf, daß Diester 12 eine thermische Belastung dieser Dauer überstehen möge. Schwachsaure Aufarbeitung des Produktgemisches liefert nur eine Substanz, der wir auf Grund

folgender Daten die Struktur 97 zuordnen: Ganz offensichtlich handelt es sich um die dem Acidolyseprodukt 87 zugehörige Säure. Soweit von den funktionellen Gruppen her möglich, sind die spektralen Daten die gleichen. Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS) ist die Methoxyfunktion gegen ein saures Proton bei $\delta = 8,9$ ausgetauscht, während im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Methoxyfunktion wegfällt. Im IR-Spektrum bleibt nur eine Lacton-Carbonylbande bei 1760 cm^{-1} bestehen und wird durch die Carbonylschwingung der Säure bei 1705 cm^{-1} sowie die Wasserstoffbrücken mit einer breiten Bande bei 3600 bis 2500 cm^{-1} ergänzt. Im Massenspektrum weist das größte Signal ($m/e = 185$) auf den Grundkörper 90 hin. Eine UV-Bande bei 271 nm ($\epsilon = 2556$) ist mit der von Ester 87 (270 nm , $\epsilon = 2490$) innerhalb der Meßgenauigkeit identisch.

Die Bildung der Carbonsäure 97 dürfte ganz analog zur Bildung des Esters 87 ablaufen. Davon abweichend kann man von der Annahme ausgehen, daß intermediär als Verseifungsprodukt des Dithioesters 95 tatsächlich und endlich das Salz 96 der Bicyclobutandicarbonsäure 83 vorgelegen haben muß.



Es war nun zu klären, wie stark beim Aufarbeiten angesäuert werden darf, ehe unerwünschte Umlagerungsreaktionen eintreten. Dazu haben wir das Lithiumsalz 96 mit Phosphatpufferlösung (nach SOERENSEN) von pH 6.6 und pH 7.5 aufgearbeitet. Weder im sauren noch im schwach basischen Bereich kann Säure 83 extrahiert werden.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die freie Säure nicht darzustellen ist und folglich die Herstellung des Anhydrids 84 aus dem Salz heraus erfolgen muß.

3.2.5.3 Darstellung des Bicyclobutandicarbonsäuresalzes 96

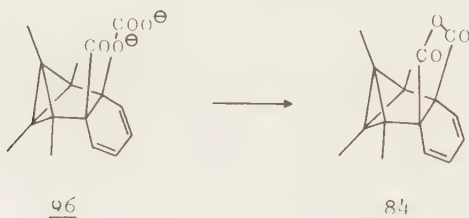
In einer Reihe von vierzehn Versuchen haben wir unter Benutzung des Lithium-mercaptids die optimalen Bedingungen festgelegt, um das Carbonsäuresalz 96 unter möglichst wenig Verlust durch Neben- bzw. Folgeprodukte herzustellen und vom Lösungsmittel (HMPT) abzutrennen. Es hat sich ergeben, daß man nur unter Einhaltung eng umgrenzter Aufarbeitungsbedingungen sowohl die Abtrennung des HMPT ⁵²⁾ als auch eine Fällung des Lithium-Salzes erreicht. Die Ausbeute an gefälltem Salz 96 kann nicht über 40 bis 60 % der Theorie bei Anteilen von 20 bis 40 % Folgeprodukt gesteigert werden. Auf eine Aufklärung der Folge- und Nebenprodukte haben wir verzichtet. Aus der wäßrigen Lösung des Lithium-Salzes 96 kann - allerdings nicht quantitativ - das Calcium-Salz gefällt und damit von den Verunreinigungen abgetrennt werden.

Salz 96 ist durch folgende Daten gekennzeichnet: Das ¹H-NMR-Spektrum (D₂O/ Daten auf TMS-Standard umgerechnet) gleicht bis auf die fehlende Methoxyfunktion dem des Diesters 12. Die Protonen des Diensystems sind in typischer Manier zu einem wenig verbreiterten Singulett bei $\delta = 5,65$ (4H) zusammengefaßt. Drei Methylgruppen bilden ein breites Singulett bei 0.88, die vierte eines bei 1.18. Im IR-Spektrum des Calcium-Salzes (KBr) finden sich neben den Absorptionen für Hydratwasser zwei für Carbonsäuresalze bezeichnende, breite Banden bei 1660 und 1480 cm⁻¹.

3.3 Darstellung des Bicyclobutandicarbonsäureanhydrids 84

In Frage kommen nur basische Reaktionsbedingungen, d. h. die Reaktion muß aus dem Salz heraus möglich sein.

Die Darstellung des Anhydrids 84 gelingt in hoher Ausbeute sowohl durch Umsetzen des Calcium- als auch des Lithium-Salzes 96 mit Tosylchlorid in Pyridin, eine Methode, die zur Anhydriddarstellung aus Carbonsäuren eingeführt wurde ⁵³⁾.



Die vier Methylgruppen des Anhydrids 84 bewirken im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4/TMS) drei Singulettts ($\delta = 1.16$ (3H), 1.23 (6H), 1.36 (3H)) - wie bereits beim Diester 12 und Salz 96 beobachtet. Wiederum typisch ist das Singulett für die vier olefinischen Protonen des Diensystems bei 5.97. Im IR-Spektrum finden sich charakteristische Anhydridbanden. Die Bande bei höherer Wellenzahl spaltet durch Resonanzabstoßung in zwei Signale auf (1859, 1813 cm^{-1}), die andere liegt bei 1768 cm^{-1} . Im Massenspektrum kommt der stärkste Peak bei $m/e = 108$. Der Molekülionen-Peak kann nicht gefunden werden, da sich das Anhydrid 84 offenbar zu leicht zersetzt. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und Elementaranalyse bestätigen Struktur 84.

Damit ist die Synthese desjenigen Bicyclobutanvertreters gelungen, der besonders geeignet ist, in der Matrix-Isolier-Technik auf die Abspaltung von Tetramethyltetrahedran untersucht zu werden.

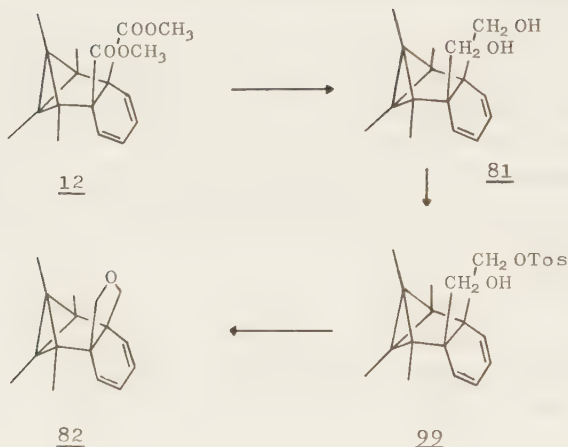
3.4 Darstellung des Bicyclobutandialkohols 81

Aus dem Diester 12 kann in guter Ausbeute durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der nur in reinem Zustand stabile Alkohol 81 gewonnen werden.

Anders als nach obigen Befunden zu erwarten, koppeln im ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS) die olefinischen Protonen als AA'BB'-Einheit ($\delta = 5.61$, 4H). Die Methylgruppen bewirken drei Singulets (0.98 (6H), 1.12 (3H), 1.31 (3H)). Ein A-B-System (je 2 H bei 3.36 und 3.58, $J = 12$ Hz) ordnen wir den Methylengruppen zu und ein verbreitertes Singulett den Hydroxylprotonen (4.53, 2 H). Im IR-Spektrum (KBr) sind OH-Valenzschwingungen (3600 bis 2600 cm^{-1}) und C-O-Valenzschwingungsbanden (1060 und 1028 cm^{-1}) zu erkennen.

3.5 Darstellung des Bicyclobutanethers 82

Die Etherbrücke wird aus dem Monotosylat 99 spontan gebildet, wenn man Diol 81 mit 0,5 Äquivalenten Tosylchlorid in Pyridin behandelt. Tosylate werden dabei nicht gefunden⁵⁴⁾. Der Ether 82 wird durch folgendes ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS) charakterisiert: Vier Methylgruppen bewirken drei Singulets ($\delta = 1.02$ (6H), 1.11 (3H), 1.31 (3H)) und die olefinischen Protonen das typische Singulett bei 5.70. Die beiden Protonen der Methylengruppen absorbieren bei verschieden hohem Feld: je ein Dublett bei 3.85 (2H) und 3.07 ppm (2H). Die wesentlichen Banden im IR-Spektrum (KBr) gehören zu C-O-Valenzschwingungen (1028, 1080 cm^{-1}). Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen Konstitution 82.

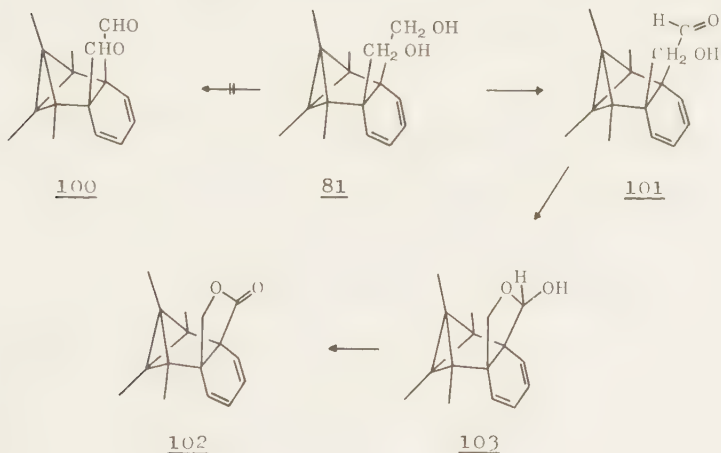


3.6 Versuche zur Darstellung des Bicyclobutandialdehyds 100

3.6.1 Oxidation des Bicyclobutandiols 81 mit "Sarett-Reagenz"

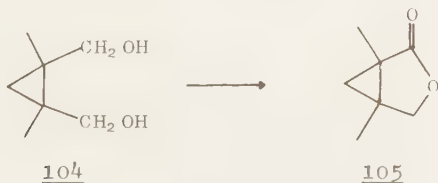
Für die Oxidation des Alkohols **81** kommen nur Bedingungen in Frage, unter denen das Bicyclobutangerüst keine säurekatalysierte Umlagerung eingehen kann und die die konjugierten Doppelbindungen unversehrt lassen. Als Oxidans haben wir den Chromtrioxid-Pyridin-Komplex in Methylenchlorid gewählt ("Sarett-Reagenz" ⁵⁵⁾), eine Kombination, welche ein schwach basisches Medium bieten soll. Bei der Reaktion entstand aber kein Aldehyd, sondern in 43 %iger Ausbeute eine Substanz mit folgenden Kennzeichen: Vier Singulets im ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS) mit zusammen 12 Protonen absorbieren bei $\delta = 1.11, 1.17, 1.20$ und 1.33 . Ein asymmetrisches Multipllett bei 5.80 wird von vier olefinischen Protonen hervorgerufen. Zwei miteinander gekoppelte Dubletts ($J = 9 \text{ Hz}$) bei 3.73 und 4.12 (2H) werden durch eine Methylengruppe in einem 5-Ring-Lacton bewirkt, welches im IR-Spektrum (CCl_4)

eine charakteristische Carbonylbande bei 1765 cm^{-1} besitzt. Das größte Signal im Massenspektrum ($m/e = 108$) muß Tetramethylcyclobutadien zugeordnet werden. Molekülionensignal ($m/e = 242$) und Elementaranalyse passen korrekt zu Lacton 102.



Die Entstehung von 102 läßt sich wie folgt erklären: Der Monoaldehyd 101 cyclisiert leicht zum Halbacetal 103, das zum Lacton 102 weiteroxidiert wird.

Die gleiche Ausweichreaktion ist bei der Oxidation der 1.2-Bismethylolcyclopropanverbindung 104 beobachtet worden. Sowohl mit Braunstein als auch mit Chromtrioxid in Pyridin entstand das Lacton 105 ⁵⁶).

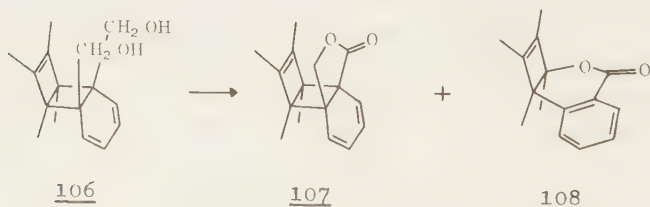


Da wegen der kleinen Menge zur Verfügung stehender Substanz 102 kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden konnte, mußte das entsprechende Cyclobutenderivat 107 synthetisiert werden, um eine Verwechslung der beiden Lactone 102 und 107 auszuschließen. Zudem erschien es zweckmäßig, die Photolyse beider Substanzen im Vergleich zu untersuchen, um Rückschlüsse über das Auftreten von Cyclobutadien ziehen zu können.

3.6.2 Oxidation des Cyclobutendiols 106 mit "Sarett-Reagenz"

Aus dem Produktgemisch der Oxidation von Cyclobutendiol 106 mit "Sarett-Reagenz" isolierten wir zwei Substanzen 107 und 108, wobei das gewünschte Cyclobutenlacton 107 nur drei Prozent der Gesamt-Ausbeute ausmachte.

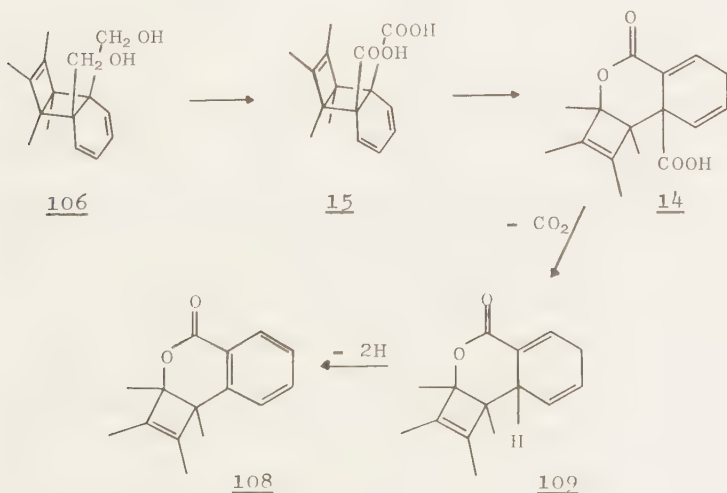
Das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS) von 107 zeigt das charakteristische Bild der Cyclobuteneinheit: Zwei schwach koppelnde Signale bei $\delta = 1.72$ (3H) und 1.59 (3H) sowie zwei Singulett bei 0.98 (3H) und 0.94 (3H). Die Methylenprotonen des Lactonringes absorbieren bei 3.72 (Dublett, $J = 8\text{Hz}$, 1H) und 4.11 (Dublett, 1H). Ein breites Multiplett (4H) hat sein Zentrum bei 5.70 . Die Carbonylschwingung des Lactons wird im IR-Spektrum (KBr) bei 1750 cm^{-1} registriert. Das größte Signal im Massenspektrum ist Tetramethylcyclobutadien ($m/e = 108$) zuzuordnen.



Im Falle von Lacton 108 kann aus seinem IR-Spektrum nicht sicher auf die angegebene Struktur geschlossen werden, denn die Carbonylbande bei 1707 cm^{-1} liegt sehr niedrig und könnte ihre Ursache auch in einem Ringketon haben. Dagegen ist zu erkennen, daß es sich um einen Aromaten handelt

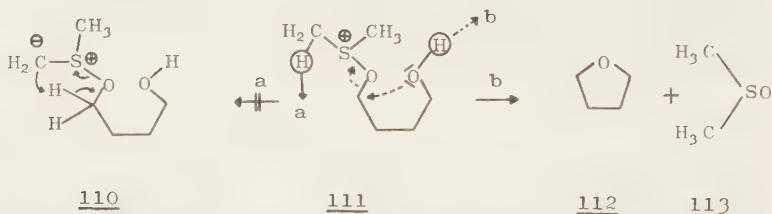
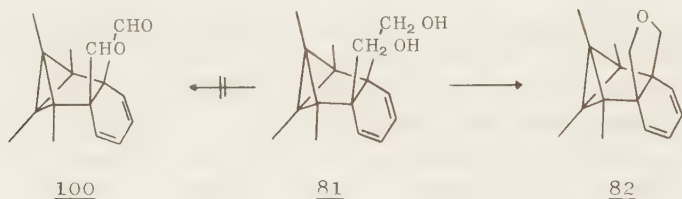
(Bande bei 1600 cm^{-1} (KBr), UV-Maxima bei 233 nm ($\epsilon = 6466$) und 285 ($\epsilon = 1528$)). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagern sich zwei verbreiterte und zwei scharfe Singulets ($\delta = 1.45, 1.50, 1.55, 1.60$, je 3H). Drei der aromatischen Protonen absorbieren bei 7.30 (Multipllett) und eines bei 8.13 (Multipllett). Das Moleküllion im Massenspektrum ($m/e = 228$) und die Elementaranalyse lassen ebenfalls kaum einen Zweifel, daß es sich um das Lacton 108 handelt.

Zur Entstehung des Aromaten 108 läßt sich folgendes bemerken: Offenbar entsteht im Reaktionsgemisch freier Aldehyd. Da ein sechsfacher Überschuß an Reagenz eingesetzt werden soll, ist eine ausreichende Menge an Oxidationsmittel für weitere Oxidationsschritte immer vorhanden. Es wird zunächst zur Dicarbonsäure 15 oxidiert, die, wie bereits im Abschnitt 1.1 beschrieben, lactonisiert. Unter den Reaktionsbedingungen decarboxyliert die β - γ -ungesättigte Carbonsäure 14. Dehydrierung des Hexadiensystems in 109 zum Aromaten 108 ist dann zu erwarten, denn "Sarett-Reagenz" eignet sich auch zur Oxidation in Allyl-Position ⁵⁷).



3.6.3 Oxidation des Bicyclobutandiols 81 nach "Pfitzner-Moffatt"

Von PFITZNER und MOFFATT wurde eine besonders milde Methode eingeführt, um Alkohole bei Raumtemperatur und in nahezu neutralem Medium zu Aldehyden zu oxidieren ⁵⁸⁾: Reaktion mit Dimethylsulfoxid und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von Pyridintrifluoracetat (PyTFA) in Benzol.



Bei Behandlung des Bicyclobutandiols **81** mit dem genannten Reagenz haben wir aber nicht den Aldehyd gewonnen, sondern den schon bekannten Ether **82**.

Die Betrachtung des in der Literatur angegebenen Reaktionsmechanismus ^{58b)} läßt die Möglichkeit erkennen, aus einem 1.4-Diöl den Ether zu bilden. Eigentlich müßte aus einem **111** -Weg a- über eine zwitterionische Stufe **110** durch Protonenübertragung der Aldehyd entstehen. Ein 1.4-Diöl vermag dagegen unter Rückbildung von Dimethylsulfoxid mittels einer Substitution und Abspaltung eines Protons - Weg b - einen Ether zu bilden. Das heißt, formal verhält sich DCC als Dehydratisierungsreagenz.

Der naheliegende Gedanke, DCC könne allein als wasserabspaltendes Mittel für die Etherbildung ausreichen, wurde mit einem Kontrollversuch widerlegt: Unter sonst gleichen

Reaktionsbedingungen aber ohne Zusatz von DMSO reagierte Diol 81 überhaupt nicht.

3.6.4 Weitere Oxidations- und Reduktionsversuche

Zusätzliche Oxidationsversuche mit Dimethylsulfoxid/Essigsäureanhydrid ⁵⁹⁾ sowie Pyridin/SO₃-Komplex in DMSO ⁶⁰⁾ führten ebenfalls nicht zum Aldehyd 100.

In zwei Reduktionsversuchen mit komplexen Hydriden, (i-C₄H₉)₂AlH ⁶¹⁾ und NaAlH₂(OCH₂CH₂-O-CH₃)₂ ⁶²⁾, setzte sich der Bicyclobutandiester 12 erst bei viel höherer Temperatur um, als nach der Literatur zu erwarten war. Aus dem komplizierten Produktgemisch konnte weder Alkohol 81 noch Aldehyd 100 isoliert werden.

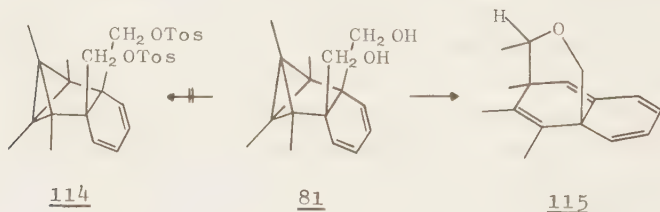
3.7 Versuch der Darstellung des Bicyclobutanditosylats 114

Eine weitere Möglichkeit, auf oxidativem Wege zur Dicarbonsäure 83 zu gelangen, besteht in einem Umweg über das Ditosylat 114 des Alkohols 81, da die Oxidation von 114 nicht in eine Lactonisierung münden sollte.

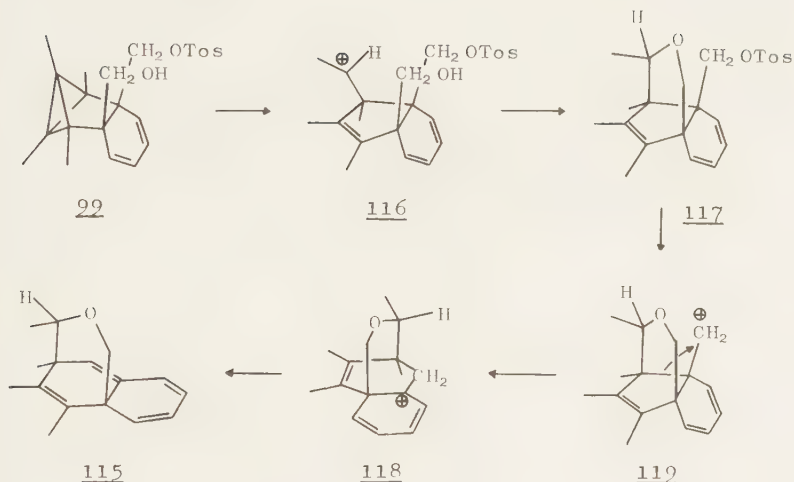
Zunächst haben wir Alkohol 81 mit fünf Äquivalenten Tosylchlorid in Pyridin umgesetzt. Nach vier Stunden Reaktion bei 0°C und weiteren vier bei Raumtemperatur, schwach saurer Aufarbeitung und Chromatographie des komplexen Produktgemisches fand sich als einzige identifizierbare Substanz wiederum ein Umlagerungsprodukt, Verbindung 115. Ether 82 war auch im Rohprodukt nicht zu erkennen.

Substanz 115 läßt sich an folgenden spektralen Eigenschaften identifizieren: Aus dem IR-Spektrum (KBr) sind eine Etherfunktion (1018, 1032, 1070 und 1083 cm⁻¹) und konjugierte Doppelbindungen (1599, 1612 und 1641 cm⁻¹) abzuleiten. Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS) deutet mit einem Quartett bei $\delta = 3.65$ (J = 6 Hz, 1H) und einem Dublett bei 1.12 (3H, ein Signal überdeckt) auf die Umlagerung der Bicyclobutan-einheit von 81 in schon mehrfach beobachteter Weise hin: Es ist eine Etherbrücke entstanden, deren Sauerstoffatom auf der einen Seite von einer methylierten Methyleinheit flankiert wird. Die andere Seite der Brücke, eine Methylen-gruppe, verrät sich durch zwei koppelnde, eng benachbarte

Protonenresonanzen (Dubletts bei 3.28 und 3.33; $J = 9$ Hz, je ein H). Das konjugierte Diensystem von Alkohol 81 scheint erhalten geblieben zu sein (Multipllett bei 6.03, 4H). Zusätzlich treten ein weiteres olefinisches Proton (Multipllett bei 5.38) und zwei an eine Doppelbindung fixierte Methylgruppen (verbreitertes Singulett bei 1.71, 6H) auf. Die vierte Methylgruppe findet sich bei 1.08. Die Absorptionen der Methylgruppen sind in Deuterobenzol besser differenziert: Die olefinisch gebundenen kommen bei 1.60 und 1.68 (verbreiterte Singuletts, 6H), diejenigen an gesättigten C-Atomen bei 1.06 (Singulett, 3H) und 1.24 (Dublett, 3H). Diese Daten und das Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 288$) sprechen für Struktur 115. Aus sterischen Gründen und vermittels des UV-Spektrums (Maxima bei $\lambda = 329$ nm, $\epsilon = 7540$ und $\lambda = 233$ nm, $\epsilon = 24100$) geben wir dem Ether 115 den Vorzug gegenüber einem auch denkbaren positionsisomeren Ether mit 1.2-Überbrückung und vier konjugierten Doppelbindungen.



Die Entstehung von Ether 115 ist aus dem Monotosylat 99 zu erklären. Das Zwischenprodukt 117 entsteht aus dem Bicyclobutangerüst in analoger Weise, wie schon für die Produkte 87 und 97 beschrieben. Von letzteren unterscheidet es sich nur dadurch, daß es anstelle einer Ester- bzw. Säurefunktion eine Methylentosylatfunktion trägt und deshalb eine Folgereaktion eingeht. Der Tosylrest kann leicht nucleofug austreten. Das primäre Kation 119 vollzieht eine Wagner-Meerwein-Umlagerung unter anchimerer Beschleunigung durch das Diensystem und stabilisiert sich als Allylkation 118. Deprotonierung führt zum konjugierten Trien 115.



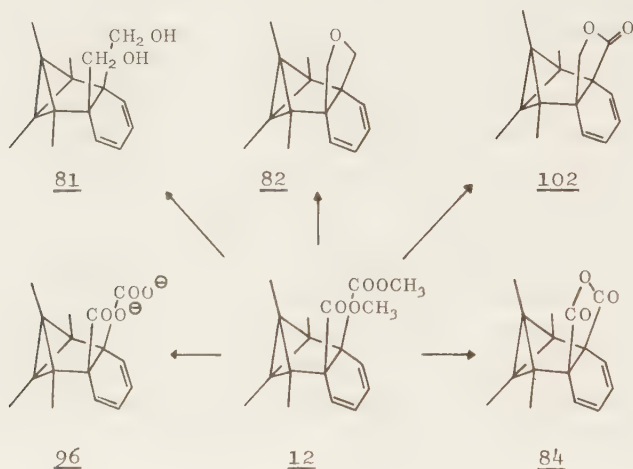
Geht man nun davon aus, daß Monotosylat vorgelegen hat, sollte eine längere Reaktionsdauer und Reaktion bei leicht erhöhter Temperatur evtl. zum Ditosylat 114 führen. Folglich haben wir den Alkohol 81 48 Stunden bei Raumtemperatur in Methylenchloridlösung mit Pyridin und vier Äquivalenten Tosylchlorid behandelt, in dem vielfältigen Produktgemisch aber keine Verbindung identifizieren können.

Weitere Anstrengungen, auf oxidativem Wege zur Bicyclobutan-dicarbonsäure 83 zu gelangen, wurden nicht unternommen, da uns inzwischen die Darstellung des Dicarbonsäuresalzes 96 aus dem Ester 12 gelungen war.

3.8 Diskussion

Aus dem Bicyclobutandiester 12 sind fünf weitere Derivate mit Bicyclobutangerüst synthetisiert worden. Mit dieser Palette neuer Bicyclobutanvertreter sind uns Verbindungen in die Hand gegeben, mit denen das Tetrahedranproblem mit Aussicht auf Erfolg weiterbearbeitet und evtl. der Beweis

für die Existenzfähigkeit von Tetramethyltetrahedran erbracht werden kann.



Die identifizierten Umlagerungsprodukte zeigen, wie leicht das Bicyclobutangerüst Ausweichreaktionen eingeht, insbesondere dann, wenn die funktionellen Gruppen in die Umlagerung eingreifen können. Erkenntlich wirkt sich der hohe Energieinhalt des Bicyclobutangerüsts aus, was zwar für die Synthese hinderlich ist, aber für die Abspaltung von Tetrahedran nur von Vorteil sein kann, denn um so leichter sollte die Überschreitung einer dazwischenliegenden Energiebarriere möglich sein.

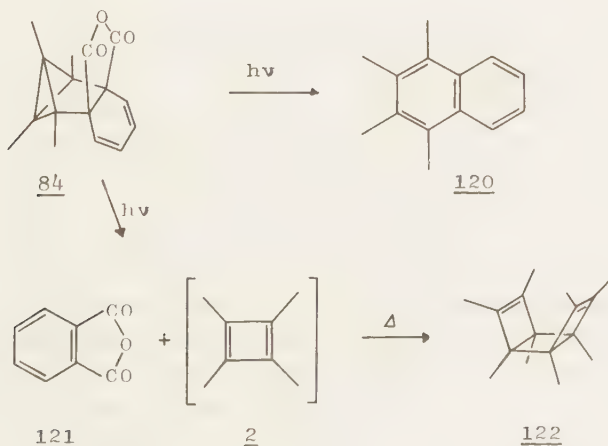
Den größten Erfolg versprechen Untersuchungen mit der Matrix-Isolier-Technik und hier insbesondere solche, bei denen in eine Argon-Matrix bei 10 K eingeschlossene Substanzen photolysiert und spektroskopisch untersucht werden. Um diese Messungen durchzuführen, sind unsere Bicyclobutanverbindungen an H. P. REISENAUER abgegeben worden, der sich im Rahmen seiner Dissertation weitgehend mit entsprechenden Arbeiten befaßt hat ^{3f}). Als Matrices kommen auch organische Gläser in Frage, die durch Einfrieren von

Lösungen hergestellt werden. Zum einen können damit UV-Messungen durchgeführt werden, zum anderen besteht die Möglichkeit, nach der Belichtungsreaktion die Matrix aufzutauen, die Produkte zu isolieren und damit die aus Argon-Matrix-Experimenten gewonnenen IR- und UV-spektroskopischen Analysen zu untermauern. Von Vorteil ist dabei, daß Folgereaktionen während der Belichtung unterbunden werden können. Im Vergleich dazu sind Raumtemperaturbelichtungen nützlich. Weitere Aufschlüsse kann man aus einer Thermolyse der Tetrahedran-Vorstufen erwarten. Solche Versuche sind von uns mit dem Bicyclobutan-anhydrid 84 unternommen worden und werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4. Matrix-Belichtung des Bicyclobutan-anhydrids 84

4.1 Präparative Belichtung

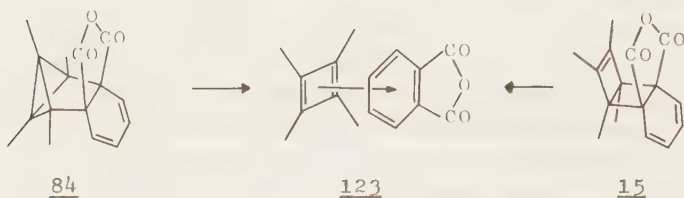
Für die Matrixbelichtung bei -196°C (unsensibilisiert, Quecksilber-Niederdrucklampe, 254 nm, Vycorfilter, Lösungsmittel: Rigisolve/Ether = 1/1) haben wir 20 mg Anhydrid 84 in vier dünnen Quarzrohren eingesetzt. Nach 7,5-stündiger Belichtung waren erst etwa 50 % vom Ausgangsprodukt umgesetzt, da durch Absorption der entstehenden Produkte die Strahlung im Außenbereich der Probe geschwächt wird. Nach dem Auftauen der Matrix wurden die Verbindungen 120 (30-40 %) ⁶³⁾, 121 (5-10 %) und 122 (5-10 %) neben Ausgangsprodukt und etwa 5 % nicht identifiziertem Material isoliert.



4.2 UV-Messungen

4.2.1 Belichtung von Bicyclobutan-anhydrid 84

Während der Matrix-Photolyse von Anhydrid 84 (Quecksilber-Niederdruckspirallampe, 254 nm, Vycor-Glas, Lösungsmittel: Rigosolve/Ether = 1/1) färbt sich die Probe karminrot. Das UV-Spektrum zeigt eine Bande bei 486 nm die nach vierfach längerer Belichtungszeit um etwa 25 % abnimmt (siehe Abbildung 2). Sie wird dem Tetramethylcyclobutadien-Phthalsäureanhydrid-Komplex 123 zugeschrieben. Während die Absorption des Ausgangsproduktes (270, 259, 248 nm) abnimmt, bilden sich außer dem langwelligen Maximum auch Banden im kurzwelligen Bereich bei 293, 282, 271 und 260 nm heraus, die nach vierfacher Belichtungszeit nur noch geringfügig zunehmen.



4.2.2 Belichtung von Cyclobutan-anhydrid 15

Da bei fortschreitender Belichtung von Anhydrid 84 eine geringe Intensitätsabnahme der Absorption des Charge-transfer-Komplexes 123 zu beobachten ist, haben wir diese Erscheinung bei sonst gleichen Bedingungen unter Verwendung des Cyclobutan-anhydrids 15 überprüft, welches leichter ein Glas mit höherer Konzentration an Komplex 123 bildet. Die dabei zunächst zu beobachtende Absorption bei 519 nm wird nach fünffacher Belichtungszeit um etwa 50 % schwächer, während die Lage des Absorptionsmaximums gegen 490 nm strebt. Beim anschließenden zehnstündigen Stehen der Probe bei -196 °C hat sich die Absorption nicht geändert.

Abb. 2: UV-Absorptionen bei Matrix-Belichtung von Bicyclobutan-anhydrid 84

nach 0 min: Kurve a
nach 40 min: Kurve b
nach 160 min: Kurve c

UV-Absorption einer Lösung von Tetramethylnaphthalin 120 bei Raumtemp.: Kurve d

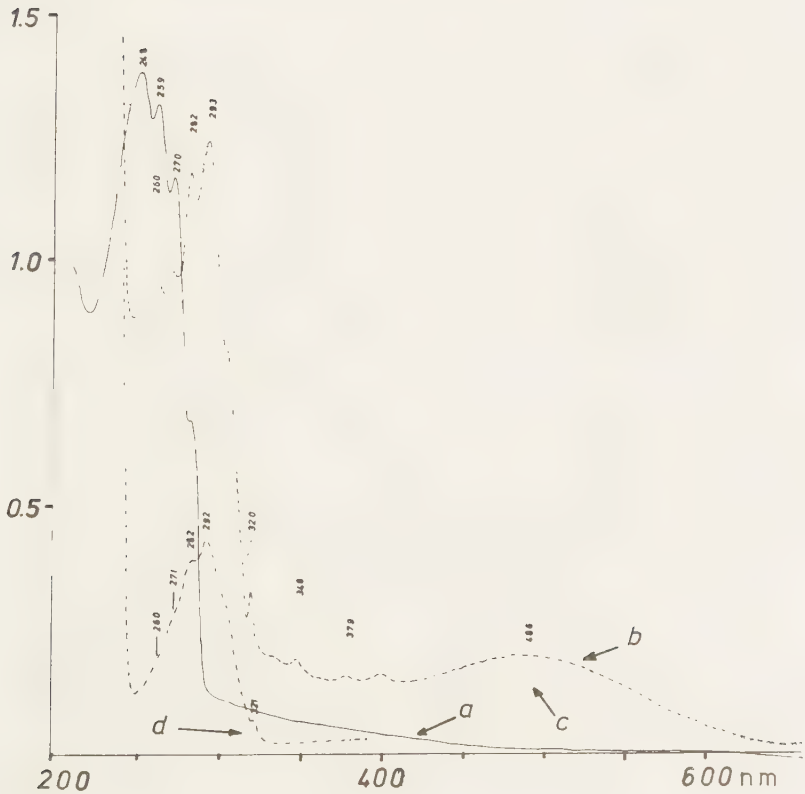
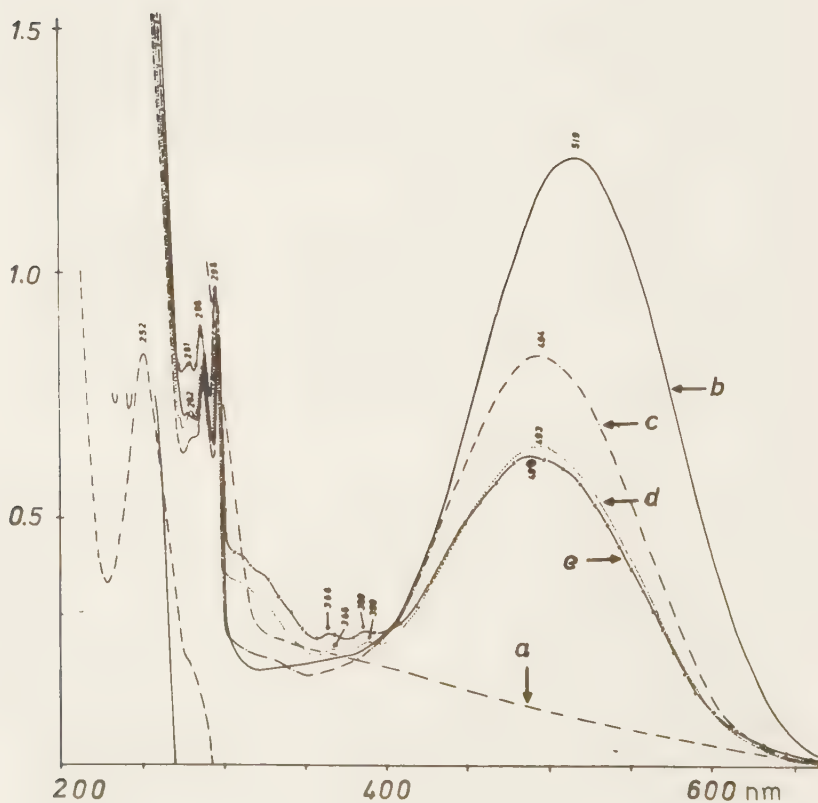


Abb. 3: UV-Absorptionen bei Matrix-Belichtung von Cyclobutenanhydrid 15

nach 0 Stunden: Kurve a
 nach 1.5 Stunden: Kurve b
 nach 3.5 Stunden: Kurve c
 nach 7.5 Stunden: Kurve d
 nach 7.5 Stunden Belichtung und 9.5 stündigem
 Stehen der Matrix: Kurve e

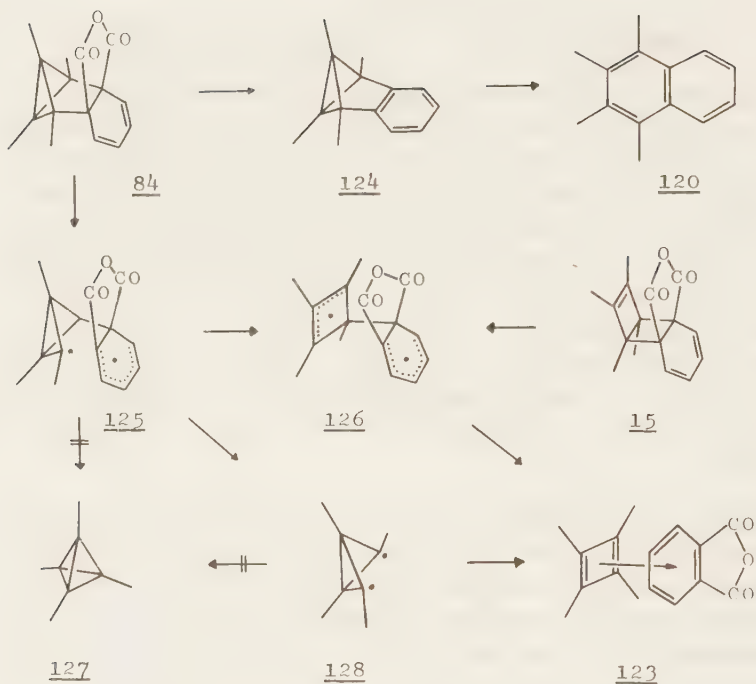


4.3 Diskussion

Die Rotfärbung der Matrix beruht auf der Absorption des Tetramethylcyclobutadien-Phthalsäureanhydrid-Komplexes 123, der schon von W. MAYER bei der Belichtung von Cyclobutan-anhydrid 15 beobachtet worden war ^{13,14)}, dort aber etwa fünfzehnfache Intensität aufwies (unter Berücksichtigung des bei der Verwendung von 84 nicht vollständigen Umsatzes). Die Absorptionen bei 293, 282, 271 und 260 nm stimmen gut mit dem Spektrum von Tetramethylnaphthalin 120 überein und überdecken sicherlich die Signale von Phthalsäureanhydrid 121, welches - komplex gebunden oder frei - Banden bei 298, 288 und 281 nm mit geringeren Extinktionskoeffizienten besitzt.

Folgender Mechanismus der Matrix-Belichtung von Bicyclobutan-anhydrid 84 ist im Einklang mit den gefundenen Produkten und den UV-Messungen: Es ist anzunehmen, daß Anhydrid 84 zwei Reaktionswege offenstehen. Etwa 60-80 % davon reagieren zum Tetramethylnaphthalin 120 ab, wie aus Produktverteilung und Extinktionen der UV-Spektren zu erkennen ist. Vermutlich tritt zunächst eine radikalische Decarboxylierung und Decarbonylierung unter Ausbildung des Benzol-Derivates 124 ein, welches sofort zum Naphthalin-derivat 120 valenzisomerisiert.

Die restliche Menge des Anhydrids 84 unterliegt zunächst einer homolytischen C-C-Spaltung. Nach dem Bruch der Rückgratbindung des Bicyclobutanradikals 125 sind beide Radikalzentren mesomeriestabilisiert (126). Der folgende homolytische Bindungsbruch 126 → 123 ist zwar mit der Bildung des antiaromatischen Tetramethylcyclobutadiens verbunden, gleichzeitig wird aber die Reaktion durch die Aromatisierung zu Phthalsäureanhydrid begünstigt. Das zunächst im Matrix-Käfig als Charge-transfer-Komplex fixierte Cyclobutadien-Molekül reagiert beim Erweichen der Matrix sofort in der von W. MAYER festgestellten Art gemäß einer Diels-Alder-Reaktion zum "Louis'schen-Kohlenwasserstoff" 122 ab ¹⁴⁾.



Die Abnahme der Extinktion von Komplex 123 bei länger dauernder Belichtung muß als das Resultat einer Reaktion der Komplexkomponenten gedeutet werden, deren Folgeprodukte nicht identifiziert worden sind. Der Befund, daß sich das Absorptionsmaximum bei anschließendem Stehen der Matrix nicht ändert, bestätigt die Vermutung, daß aus dem Komplex kein Photoprodukt gebildet wird, das zur thermischen Rückreaktion zu Cyclobutadien fähig wäre, was sich in einem erneuten Anwachsen der Extinktion des Komplexes 123 hätte bemerkbar machen müssen.

Die hypsochrome Verschiebung des UV-Maximums bei der langen Belichtung von Cyclobutenanhydrid 15 kann bedeuten, daß sich in der Matrix die Komplexkomponenten im Verlauf der Reaktion geringfügig anders zueinander orientieren, oder daß aus einer Reihe räumlich ähnlich angeordneter Komplexe mit wenig verschiedenen UV-Absorptionen die mit etwas längerwelligem Maximum zuerst Folgereaktionen eingehen und

daraus die Verschiebung des UV-Maximums resultiert.

An dieser Stelle sei an die Ergebnisse der Matrix-Belichtung von Bicyclobutandiestern 12, durchgeführt von G. KREILING^{3e)}, erinnert. Aus dem Ausbleiben einer breiten Absorptionsbande bei 385 nm war auf das mögliche Auftreten von Tetramethyltetrahedran oder ein Tetramethylbicyclobutandiyldiradikal geschlossen worden, denn die analoge Belichtung des Cyclobutenesters 10¹³⁾ hatte ein breites UV-Maximum bei 385 nm ergeben, welches dem Charge-transfer-Komplex von Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäuredimethylester zugeschrieben wurde. Die Folgeprodukte waren in beiden Versuchen die gleichen.

Im Gegensatz zu diesem Versuchsergebnis bleibt aus den jetzt durchgeführten Photolysen (einschließlich derer von H. P. REISENAUER^{3f)}) nur der Schluß zu ziehen, daß Tetramethyltetrahedran auch in Matrix nicht als erkennbares Photoprodukt aus der hier benutzten Vorstufe zu gewinnen ist⁶⁴⁾.

Tatsächlich scheint der Reaktionsweg über ein Tetramethylbicyclobutandiyldiradikal 128 energetisch zu exponiert, als daß er in Konkurrenz zum Weg über das zweifach mesomeriestabilisierte Diradikal 126 treten könnte, eine Feststellung, die für alle Fälle gelten sollte, bei denen versucht wird, Tetramethyltetrahedran aus der von uns synthetisierten Produktfamilie mit Bicyclobutangerüst abzuspalten⁶⁴⁾.

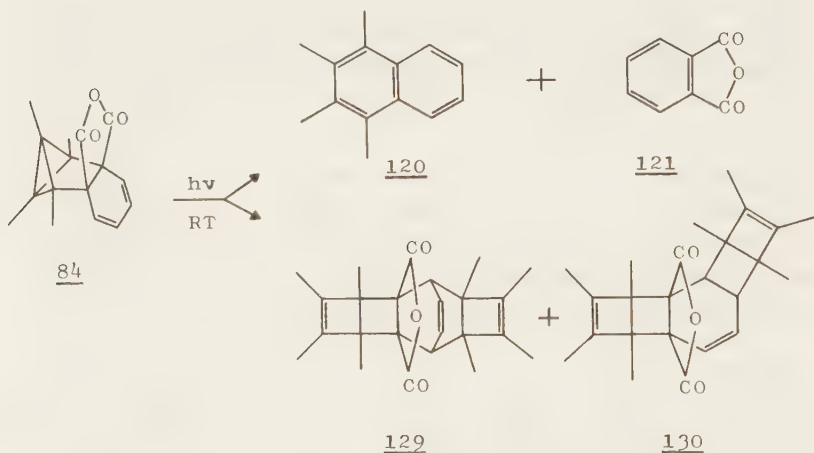
5. Raumtemperaturbelichtung des Bicyclobutanhydrids 84

5.1 Präparative Belichtung

Die Belichtung von Anhydrid 84 bei Raumtemperatur (Quecksilber-Niederdrucklampe, 254 nm, Vycorfilter, 5°C, Rigsolve/Ether = 1/1) verläuft wesentlich uneinheitlicher als die Matrix-Belichtung. Es entstehen etwa 25 % nicht identifizierter Produkte. Der Rest verteilt sich auf etwa 30-35 % von Addukt 129, 10-15 % Addukt 130,

5-10 % Naphthalinderivat 120 und etwa 35 % Phthalsäureanhydrid.

Die Substanz 130 ist bereits früher ¹⁴⁾ als Thermolyseprodukt des Cyclobutenanhydrids 15 hergestellt und wie die beiden weiteren Produkte 120 und 121 durch Spektrenvergleiche identifiziert worden.



Polycyclus 129 ist dagegen neu. Sein ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS) läßt zwei olefinische Protonen (Multiplett bei $\delta = 6,42$) und zwei allylische (Multiplett bei 2,84) erkennen. Von den vier Paar Methylgruppen sind zwei olefinisch (Singulett bei 1,49 und 1,38, je 6H) und zwei an gesättigte Kohlenstoffatome (Singulett bei 1,03 und 0,93, je 6H) gebunden. Es kann danach ausgeschlossen werden, daß ein Bicyclobutangerüst enthalten ist. Das IR-Spektrum hat typische Anhydridbanden (1833 und 1768 cm⁻¹). Die Elementaranalyse und das UV-Spektrum korrelieren mit Struktur 129.

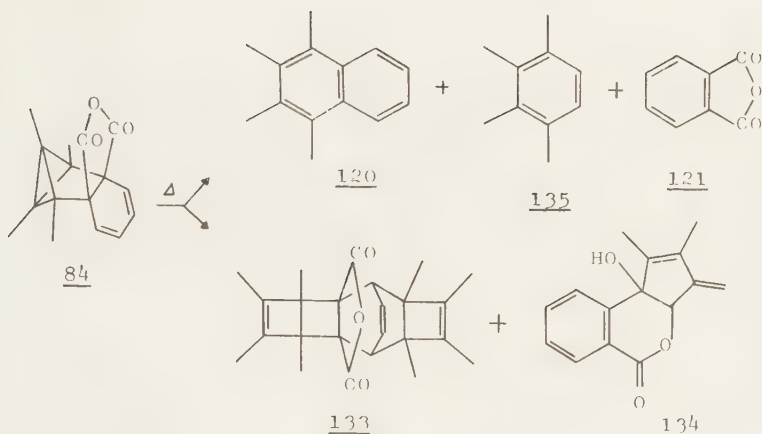
butadien so gering bleibt, daß wir Dimerisierungen davon nicht beobachten können, dagegen das Cyclobutadien nahezu quantitativ mit dem Ausgangsprodukt als Dien- oder Philodienkomponente reagiert. Die Bildung von 129 anstatt 133 ist ein Hinweis darauf, daß die stereochemischen Voraussetzungen bei der Diels-Alder-Reaktion ausgehend von 84 andere sind als bei der Darstellung aus dem Cyclobutenanhydrid 15, die Addition wahrscheinlich direkt an das Bicyclobutan-anhydrid 84 erfolgt und danach erst die Valenzisomerisierung des Bicyclobutangerüstes eintritt.

Wie erwartet wird auch hier wie bei der Photospaltung in Matrix der Weg über das allylstabilisierte Diradikal 126 und nicht über Tetramethyltetrahedran eingeschlagen.

6. Thermolyse des Bicyclobutan-anhydrids 84

6.1 Präparative Thermolyse

Das Anhydrid 84 wurde in kondensierter Phase unter Stickstoff fünfzig Minuten auf 145°C erhitzt. Neben den bereits bei der Pyrolyse von Cyclobutenanhydrid 15 gefundenen Produkten 121 (30-35 %), 133 (25-30 %) und 134 (5-10 %) ^{14,15}, entstand Tetramethylnaphthalin 120 (< 5 %), das bereits bei der Photolyse angefallen war und eine weitere Substanz, die sich durch Spektrenvergleich und gaschromatographische Paralleluntersuchungen unter Verwendung einer identischen Probe eindeutig als 1.2.3.4-Tetramethylbenzol 135 (etwa 5 %) identifizieren ließ.



6.2 Diskussion

Für die Thermolyse von Bicyclobutananhidrid 84 sind energischere Bedingungen erforderlich als für die von Anhydrid 15. Da wiederum kein "Louis'scher Kohlenwasserstoff" nachgewiesen werden kann, muß davon ausgegangen werden, daß wie bei der Photolyse die stationäre Konzentration an freiem Tetramethylcyclobutadien gering ist. Im Gegensatz zur Photolyse, bei der das Stereoisomere 129 gebildet wird, ist es wahrscheinlich, daß im Falle der thermischen Spaltung von 84 das bereits von der Pyrolyse von Cyclobutananhidrid 15 bekannte Produkt 133 durch Diels-Alder-Reaktion von Tetramethylcyclobutadien mit einer das Cyclobutenringgerüst enthaltenden Vorstufe entsteht. Lacton 134 bildet sich auf schon beschriebene Weise ¹⁴⁾. Schwer zu erklären ist dagegen das Auftreten von Tetramethylbenzol 135.

C. Zusammenfassung

Verbindungen mit Bicyclobutan-Struktur sind potentielle Photovorstufen für Tetrahedran. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es gewesen, Vorläufer für Tetramethyltetrahedran - wie z. B. 12, 81 oder 84 - aus den entsprechenden valenzisomeren Cyclobuten-Derivaten zu gewinnen. Bisher sind nur einige wenige Beispiele für eine solche Umwandlung eines Cyclobuten- in ein Bicyclobutan-Gerüst bekannt.

Versuche, ausgehend von Cyclobuten-dimethylester 10 oder -anhydrid 13 neue Cyclobuten-Derivate herzustellen, um diese evtl. unter Silberionenkatalyse zu den zugehörigen Bicyclobutanen zu isomerisieren, sind an der Reaktionsträgheit der funktionellen Gruppen und an Ausweichreaktionen des tricyclischen Grundgerüsts gescheitert.

Dagegen valenzisomerisiert Cyclobutenester 10 überraschenderweise wie gewünscht zu dem Bicyclobutanester 12 und schließlich zu einem Ester 31 mit Barrelen-Struktur, wenn man 10 in Lösung auf Silicagel oder Aluminiumoxid aufzieht. Dabei hat die Variation des pH-Wertes und der Aktivität des Chromatographiematerials großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung. Es ist naheliegend anzunehmen, daß es sich um eine durch Oberflächeneffekte unterstützte protonenkatalysierte Reaktion handelt.

Der asymmetrische Ester 31 steht über eine Folge von zwei Cope-Umlagerungen in einem thermischen Gleichgewicht mit dem symmetrischen Valenzisomeren 68. In Analogie zur Thermolyse des unsubstituierten Grundkörpers 54 ("Nenitzescuscher Kohlenwasserstoff") formulieren wir diese Reaktion über die instabile Zwischenstufe 72. Die gemessenen Aktivierungsparameter bestätigen dieses mechanistische Bild. Zum Beweis der Stellung des Cyclobutenringes im Umlagerungsprodukt 31 haben wir daraus photochemisch das Basketen-Derivat 67 dargestellt. Das zu 31 stellungsisomere Barrelen 68 spaltet dagegen bei Bestrahlung wie sein

nicht methyliertes Analogon 56 Phthalsäuredimethylester ab.

Anstrengungen, den Bicyclobutandiester 12 zu verseifen, sind zunächst fehlgeschlagen, bedingt durch die erhebliche Reaktionsträgheit der Esterfunktionen einerseits und die bekannte Empfindlichkeit des Bicyclobutan-Gerüsts gegen Protonen andererseits. Die bei den Hydrolyseversuchen von uns isolierten Umlagerungsprodukte geben beredte Auskunft darüber, wie begierig die Öffnung des Bicyclobutanrings insbesondere unter Beteiligung in Nachbarschaft befindlicher funktioneller Gruppen erfolgt. Als Beispiel par excellence kann die nicht isolierbare Bicyclobutan-Dicarbonsäure 83 betrachtet werden. Alle diese Reaktionen lassen sich im wesentlichen in den Rahmen von aus der Literatur bekannten Mechanismen einpassen.

Nach vielen Bemühungen ist es letztlich doch gelungen, den Bicyclobutandiester 12 zu hydrolysieren und aus dem Salz 96 der Carbonsäure 83 das Bicyclobutananhidrid 84 darzustellen. Weniger problematisch ist es, den Bicyclobutan-dialkohol 81 und -ether 82 zu gewinnen. Der oxidative Weg von 81 zur Carbonsäure 83 ist durch die Tendenz der 1.4-ständigen Hydroxylfunktionen zur Ringbildung verbaut: Oxidation von Diol 81 führt zum Bicyclobutan-Lacton 102. Das entsprechende Cyclobuten-Lacton 107 ist nach der gleichen Methode aus dem Cyclobutendiol 106, wenn auch nur in geringer Ausbeute, zugänglich.

Die Tosylierung des Bicyclobutandiols 81 scheitert an Ring-erweiterungsreaktionen.

Die nunmehr relativ leicht und in brauchbaren Mengen zu erhaltenden Bicyclobutan-Derivate sind auf ihr photochemisches und thermisches Verhalten geprüft worden. Die eigenen Versuche sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt. In Ergänzung dazu haben wir die potentiellen Photovorstufen 82, 84 und 102 von Tetramethyltetrahedran Herrn H. P. REISENAUER zu photochemischen Studien in Argon-Matrices zur Verfügung gestellt. In Übereinstimmung

mit den eigenen Ergebnissen hat sich dabei gezeigt, daß überbrückte Bicyclobutan-Derivate keinen direkten experimentellen Zugang zu Tetramethyltetrahedran eröffnen.

Während der Bestrahlung von Bicyclobutan-anhydrid 84 in einer organischen Matrix bildet sich in untergeordnetem Maße der bekannte rote Cyclobutadien-Phthalsäureanhydrid-Komplex 123, vorwiegend entsteht aber 1.2.3.4-Tetramethylnaphthalin 120. Diese Produktverteilung erklärt sich daraus, daß die Abspaltung der Anhydridbrücke dem homolytischen Bindungsbruch zwischen Bicyclobutan- und Hexadienring bevorzugt ist, da offensichtlich der Reaktionsweg über das Bicyclobutylradikal 125 energetisch aufwendiger ist. Es ist zwar denkbar, daß Radikal 125 in ein Tetramethylbicyclobutandiyl-Diradikal 128 gespalten wird, welches sich dann zum Komplex 123 stabilisiert. Weitaus plausibler ist aber eine stufenweise Reaktion, beginnend durch den Bruch der Rückgratbindung des Bicyclobutangerüstes, unter Entstehung des mesomeriestabilisierten Diradikals 126, anschließende Trennung der Ringe und Bildung des Komplexes 123.

Die Ergebnisse der Raumtemperaturbelichtung und Thermolyse von Anhydrid 84 fügen sich in dieses Konzept ein.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise:

Spektrographen:

- ¹H-NMR: Varian T-60, EM-360
¹³C-NMR: Varian CFT-20, XL-100
IR: Beckman-IR 8, Perkin-Elmer 157
UV: Cary 15
MS: Varian MAT CH 7 A, Varian MAT 711
GC: Perkin-Elmer 900, Säule: Silicon-Rubber SE-30

Hg-Hochdrucklampen:

Osram HBO 200 mit Gehäuse der Fa. Wild

Hg-Niederdrucklampen:

Spirallampe, 254 nm, 150 W,
Fa. Gräntzel, Karlsruhe
Photochemischer Reaktor, 254 nm, 400 W
Fa. Gräntzel, Karlsruhe

Dewargefäß : (UV-Messungen in organischen Matrices)

Cary-Liquid-Helium-Dewar

Rechner:

System TR 440, Computer Gesellschaft Konstanz mbH,
Rechenzentrum der Universität Marburg

Die auf einem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind in der δ -Skala angegeben und auf TMS bezogen. Die Massenspektren wurden, falls nicht anders vermerkt, durch Elektronenstoßionisation mit 70 eV ausgelöst.

Abkürzungen: E = Ether, PE = Petrolether

1.1

Darstellung von Anhydrid 15

63 g (0.15 mol) Dibromid 37 wurden in 1750 ml absolutem Ether mit 79 ml (1.0 mol $\approx$ 3 Äquivalenten) absolutem Pyridin suspendiert und 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 52 ml (0.37 mol = 1,24 Äquivalente) 1.5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-5 wurde die Temperatur zunächst bei 27-30°C gehalten. Die Lösung färbte sich blau, später beige-grün und wurde bei Raumtemperatur 28 h gerührt.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit Eiswasser gewaschen und zweimal bei -70°C in Methanol suspendiert. Man erhielt 25,5 g reines Produkt 15 (66 % der Theorie).

Extraktion des Eiswassers mit Methylenchlorid ergab undefinierte Produkte. Nach dem Ansäuern des Eiswassers konnte aus dem Extrakt (CH_2Cl_2) Lacton 14 (3.1 g = 7.5 % der Theorie) isoliert und durch Umkristallisieren in Aceton oder Chloroform analysenrein gewonnen werden:

Lacton 14:

Schmp. 243-246°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO/TMS}$):

δ = 1.31 (CH_3 , s)
1.38 (CH_3 , s)
1.49 (2CH_3 , s)
2.88 (CH_2 , m)
5.95 (2CH , m)
6.95 (CH , m)
10.00 (COOH , m)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{CO/TMS}$):

δ = 7.40
10.00
14.52 (4 CH_3 an Cyclobuten, q)
18.08

26.97	(CH ₂ im Hexadien, t)
51.01	(quart-C-Atome im Lactonring, s)
56.57	
86.23	(quart-C-O des Lactons, s)
124.38	
125.17	(olefinische CH-Funktionen im Cyclohexadien, d)
128.10	(olefinisches C-Atom in α-Stellung zur Carbonylfunktion, s)
138.05	(olefinische CH-Funktion in Konjugatio zur Carbonylgruppe, d)
140.31	
144.09	(olefinische C-Atome im Cyclobuten, s)
167.59	
173.57	(Carbonyl-C-Atome des Lactons und der Carbonsäure, s)

IR (KBr):	3600-2500 cm ⁻¹ (OH-Brücken der Säure)
1728	(C=O-Valenzschwingungen von Carbonsäure und α-β-ungesättigtem Ester)
1660	(isolierte und mit Carbonylfunktion
1630	konjugierte C=C-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): Endabsorption ab 270 nm

Massenspektrum: m/e =	274 (5 %, M ⁺)
	230 (2 %, M ⁺ - CO ₂)
	186 (11 %, M ⁺ - 2CO ₂)
	108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

C ₁₆ H ₁₈ O ₄ (274.3)	Ber. C	70.07	H	6.61
	Gef. C	70.29	H	6.48

1.3.3

Verseifungsversuche mit dem tricyclischen Diester 10

Nach dreiwöchiger Behandlung von Diester 10 mit wäßriger konz. Natronlauge (Raumtemperatur) konnte das Ausgangsprodukt ebenso unverändert zurückgewonnen werden wie bei dem Versuch, Diester 10 mit 40 %iger Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentranspherkatalysator in CCl_4 während 10 h zu verseifen.

Verwendeten wir dagegen nicht CCl_4 sondern CHCl_3 als Lösungsmittel, erhielten wir das Dichlorcarbenadditionsprodukt:

250 mg (0.83 mmol) Diester 10 wurden mit 3 ml 50 %iger Natronlauge und 3 ml CHCl_3 pa. 90 min bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt. Die Probe wurde auf wenig Wasser gegeben und ausgeethert.

Aus der Etherphase konnten 183 mg (0.47 mmol = 57 % der Theorie) Dichlorcarbenaddukt 27 abgetrennt werden. Die aus der angesäuerten wäßrigen Lösung extrahierte Fraktion enthielt nur undefinierte Produkte.

Durch Umkristallisieren in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{PE}$ -Gemisch und Sublimation bei 60 °C und 0,005 Torr erhielten wir analytisch reines Dichlorderivat 27:

Schmp. 107 °C

$^1\text{H-NMR}$ CDCl_3/TMS :

- δ = 0.95 (CH_3 , s)
- 1.09 (CH_3 , s)
- 1.39
- 1.73 (2 CH_3 , gekoppelte Multipletts)
- 2.30 (2 CH, m)
- 3.57 (CH_3 , s)
- 3.72 (CH_3 , s)
- 5.61 (CH, d)
- 6.03 (CH, m)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta =$	8,88	
	10,73	(2 CH_3 an Cyclobuten, q)
	11,19	(2 CH_3 an Cyclobuten, q, Signal von etwa doppelter Höhe)
	28,74	
	33,00	(2 CH im Cyclopropan, d)
	50,54	(quart. C-Atom im zentralen Cyclobutan)
	51,12	
	51,69	(2 Estermethylgruppen, q)
	52,50	(2 quart. C-Atome im zentralen Cyclobutanring, Signal von etwa doppelter Höhe)
	52,96	(quart. C-Atom im zentralen Cyclobutan)
	64,78	(Dichlormethylengruppe, s)
	118,97	
	130,26	(2 olefinische C-H-Gruppen im Cyclohexen, d)
	138,29	
	145,08	(olefinische C-Atome im Cyclobuten, s)
	171,68	
	172,98	(Carbonyl-C-Atome, s)

IR (KBr): 1725 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingungen der Estergruppen)
 1740

UV (Ethanol): Schulter an Endabsorption: $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$,
 $\epsilon = 3933$

Massenspektrum:

- Feldionisation:

m/e =	384	100 %	M^+ entsprechend der
	386	75 %	Isotopenverteilung von
	388	25 %	Chlor

- Elektronenstoßionisation:

m/e = 384 (2 % M ⁺)
325 (14 %, M ⁺ - COOCH ₃)
266 (8 %, 325 - COOCH ₃)
231 (12 %, 266 - HCl oder Cl)
109 (100 %, protoniertes Tetramethyl- cyclobutadien)
108 (56 %, Tetramethylcyclobutadien)

C ₁₉ H ₂₂ O ₄ Cl ₂ (385.3)	Ber. C	59.23	H	5.76
	Gef. C	59.17	H	5.75

1.3.3

Austausch der Methoxygruppen des Diesters 10 gegen
Deuteromethoxygruppen

40 mg Diester 10 wurden im NMR-Rohr mit etwa 5-10 %iger Lösung von KOH in Deuteromethanol 60 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Da etwa 30 % der Methoxygruppen gegen Deuteromethoxygruppen ausgetauscht waren, erwärmten wir 4 h auf 50 °C. Der Deuteriumaustausch erreichte etwa 80 %. Während 29 weiterer Stunden verschwanden alle Peaks der Ausgangssubstanz, während als einzige erhebliche Signale die olefinischen Protonen und vier Methylgruppen des Bicyclobutanderivates 12 emporwuchsen. Nach der Zugabe von 1 ml Wasser wurde auf ≈ pH 4 angesäuert, ausgeethert und durch PSC getrennt. Die einzige identifizierbare Substanz war Bicyclobutandeuterodiester 29 (3 mg). Er löste sich gut in CCl₄. Die vergleichbaren ¹H-NMR-Signale des deuterierten und nicht deuterierten Substrates waren identisch.

1.3.3

Acidolyse von Cyclobutendiester 10 in Ameisensäure

250 mg (0.83 mmol) 10 lösten sich in 20 ml Ameisensäure unter Rotfärbung. Nach 3 h wurde die Ameisensäure abgezogen, die ätherische Lösung des Rohproduktes mit wäßriger Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

164 mg Rohprodukt (47 % der Theorie) ließen sich durch Sublimation bei 90 °C und 0,01 Torr reinigen und als Ameisensäure-Additionsprodukt 30 identifizieren. Aus der Carbonatlösung konnte nach Ansäuern kein definiertes Produkt isoliert werden.

Produkt 30: Schmp. 116.5-117.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$):

δ = 0.83 (CH_3 , s)
1.01 (CH_3 , s)
1.20 (2 CH_3 , verbreiterte, gekoppelte Singulets)
1.25
2.65 (CH , m)
3.33 (CH_3 , s)
3.38 (CH_3 , s)
3.73 (CH , dd)
5.32 (CH , d)
5.45 (CH , dd)
6.78 (CH , m)
7.62 (CH , s)

^{13}C -Spektrum (CDCl_3):

δ = 7.80
8.40 (4 Methylgruppen des Cyclobutens, q)
11.93
12.42

41,80	(Brückenkopf-C-H, d)
46,85	(C-H in α -Stellung zu einer Methylesterfunktion, d)
50,82	(Estermethylfunktion, q)
51,53	(Zusammengesetztes Signal von Estermethygruppe und quartärem C-Atom des Cyclobutens, höchstes Signal, s+q)
53,25	(quartäres C-Atom, Brückenkopf, s)
60,57	(quartäres C-Atom des Cyclobutens, s)
67,54	(Ring-C-H von Formylester, d)
119,71	(olefinisches C-H im Cyclohexen, d)
137,89	(olefinisches C-Atom im Cyclobuten, s)
138,02	(olefinisches C-H im Cyclohexen, d)
139,25	(olefinisches C-H im Cyclobuten, s)
159,89	(Formylcarbonyl-C-Atom, s)
172,26	(Estercarbonyl-C-Atome, s)
172,69	

IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung der Methylestergruppen)
 1715 (C=O-Valenzschwingung des Formiats)

UV (Ethanol): Endabsorption ab 240 nm

Massenspektrum: m/e = 348 (3 %, M^+)
 302 (13 %, $\text{M}^+ - \text{HCOOH}$)
 270 (14 %, 302 - CH_3OH)
 242 (27 %, 270 - CO)
 183 (16 %, 242 - COOCH_3)
 108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (348.4)	Ber.	C	65.50	H	6.94
	Gef.	C	65.76	H	7.03

1.3.3

Behandlung von Ameisensäureaddukt 30 mit Basen

a) 50 mg (0.14 mmol) 30, gelöst in 5 ml absolutem Ether, wurden mit 5 Tropfen Pyridin und 100 mg (0.71 mmol) 1.5-Diazabicyclo [5.4.0]undecen-5 22 h bei Raumtemp.

gerührt. Danach wurde dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt (49 mg) bestand aus sauberem Ausgangsprodukt.

b) 100 mg (0,28 mmol) 30 wurden mit 5 ml 5 %iger absoluter Natriummethylatlösung 22 h bei Raumtemp. gerührt. Aufgearbeitet wurde, indem die Lösung mit 25 ml Ether versetzt und dreimal mit Wasser gewaschen wurde. Aus der etherischen Phase konnten 73 mg (0,23 mmol, 82 % der Theorie) roher Alkohol 32 isoliert werden.

Ansäuern und Extrahieren der wäßrigen Phase erbrachte keine definierten Produkte.

Alkohol 32 konnte nicht analysenrein isoliert werden, da er nur äußerst langsam kristallisierte:

Schmp. 62-73 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS):

$\delta = 0,98$ (2 CH_3 , s)

1,36

1,52 (2 gekoppelte CH_3 , steile Multipletts)

2,38 (CH, m)

2,62 (OH, m, tauscht gegen Deuterium aus)

3,42 (CH, dd)

3,54 (CH_3 , s)

3,63 (CH_3 , s)

3,95 (CH, m)

5,48 (CH, m)

6,29 (CH, m)

IR (wachsartiger Film)

3600 - 3100 cm^{-1} (O-H-Brücken)

1730 (C=O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): Endabsorption ab 240 nm

Massenspektrum: $m/e = 288$ (4 %, $M^+ - CH_3OH$)
 260 (2 %, $288 - CO$)
 229 (4 %, $260 - CH_3O$)
 201 (1 %, $229 - CO$)
 108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

$C_{18}H_{24}O_5$ (320,4)

c) Behandlung von Ameisensäureaddukt 30, gelöst in absolutem Benzol, mit Kalium-tert-butylat führte unter Gasen der Probe zur undefinierten Zerstörung des Ausgangsproduktes.

1.4

Umlagerungen an Kieselgel und Aluminiumoxiden

Im folgenden sind Umlagerungen an Kieselgel und Aluminiumoxiden zusammengestellt. Falls nicht anders vermerkt, wurde das Ausgangsprodukt in absolutem Benzol gelöst, mit dem Chromatographiematerial aufgeschlämmt und bei Raumtemp. stehengelassen. Elution und Abziehen des Lösungsmittels ergab ein Rohprodukt, dessen Zusammensetzung NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.

<u>Tabelle 2: Verwendete Materialien</u>	<u>Abkürzung in Tabelle 3 und 4</u>
- Kieselgel 60 zur Säulenchromatographie, 0.05-0.2 mm, Macherey-Nagel + Co, GmbH	SiO_2
- Alumina Woelm A - Super I, Typ W 200 (sauer)	Al_2O_3 SIa
- Alumina Woelm B - Super I, Typ W 200 (basisch)	Al_2O_3 SIb
- Alumina Woelm A, Akt. I, sauer	Al_2O_3 Is
- Alumina Woelm B, Akt. I, basisch	Al_2O_3 Ib
- Alumina Woelm N, Akt. I, neutral	Al_2O_3 In

Tabelle 3: Umlagerungen von Diester 10 an SiO_2

Ausgangs- produkt	Bemerkungen zur Durchführung	Produkte
<u>10</u>	SiO_2 , 30 h SC mit Benzol Säule 4 d stehenlassen, dann mit CH_3OH eluiert; Produkte durch PSC getrennt.	(70 % <u>10</u> + 30 % <u>12</u>) + undefiniertes (10 % <u>10</u> + 90 % <u>12</u>) + Phthalsäureester + undefiniertes
<u>10</u>	SiO_2 , 2 d, rühren, N_2 6 d	(40 % <u>10</u> + 60 % <u>12</u>) + undefiniertes (7,5 % <u>10</u> + 92,5 % <u>12</u>) + viel Undef.
	SiO_2 , 4 d, stehenlassen, N_2 6 d	(10 % <u>10</u> + 90 % <u>12</u>) + undefiniertes (7,5 % <u>10</u> + 92,5 % <u>12</u>) + viel Undef.
	SiO_2 , 4 d, stehenlassen, N_2 , CCl_4 8 d,	(15 % <u>10</u> + 85 % <u>12</u>) + viel Undef. (10 % <u>10</u> + 90 % <u>12</u>) + viel Undef.
13,7 g <u>10</u>	250 ml SiO_2 , 200 ml Benzol, 7 d stehenlassen; Chromatographie + Umkristallisieren; <u>10</u> und <u>12</u> nicht ausreichend getrennt.	5,8 g (7 % <u>10</u> + 93 % <u>12</u>) $\hat{=}$ 42 % der Theorie; 6,6 g undefiniertes.
2,5 g <u>10</u>	400 ml SiO_2 , 350 ml Benzol, N_2 , 7 d stehenlassen; Elution mit CH_3OH	1,73 g Rohprodukt (69 % des eingesetzten Produktes) aus etwa 5 % <u>10</u> , 60 % <u>12</u>

Aufarbeitung siehe unten

Ausgangs- produkt	Bemerkungen zur Durchführung	Produkte
siehe oben	Chromatographie: 75 cm, 1 l SiO ₂ , 14 l PE/CH ₃ OH/Essigester = 40/1/1. Trennung nicht vollständig, merkliche Zersetzung in Phthalsäuredimethylester	- 510 mg (50 % <u>12</u> + undefiniertes) - 550 mg (89 % <u>12</u> + 11 % Phthal- säuredimethylester) - 270 mg undefiniertes
750 mg <u>10</u>	30 ml SiO ₂ , 6 d PSC, E/PE = 1/5	621 mg Rohprodukt; 63 % <u>12</u> , 6 % <u>10</u> , 31 % Nebenprodukte - 295 mg (92 % <u>12</u> + 8 % Phthal- säuredimethylester, $\hat{=}$ 36 % <u>12</u> der Theorie) - 65 mg andere Produkte

Aus den Versuchen der Tabelle 3 geht hervor, daß 12 bei Umlagerungen an Kieselgel mit nicht mehr als 35 % zu isolieren war.

Tabelle 4: Umlagerungen der Substanzen 10, 12, 15, 31, 36 und 37 an SiO_2 und Al_2O_3

Ausgangs- produkte	Bemerkungen zur Durchführung	Produkte
0,5 g <u>10</u>	lange Zeit gelagertes Al_2O_3 Is (200 ml), 3 d unter N_2 stehen lassen PSC und Umkristallisieren	467 mg (= 93 %) Rohprodukt (74 % <u>31</u> , 17 % <u>12</u> , 9 % Undef.) 290 mg <u>31</u> $\hat{=}$ 58 % der Theorie
<u>31</u>	SiO_2 , 5 d stehen lassen	(96 % <u>31</u> + 4 % <u>12</u>) + Undefinedes
<u>12</u>	Al_2O_3 Is (gealtert), 5 d stehen lassen	(88 % <u>31</u> + 12 % <u>12</u>) + Undefinedes
<u>12</u>	Al_2O_3 Is (gealtert), 2 h stehen lassen	(66 % <u>31</u> + 33 % <u>12</u>) + $\leq$ 5 % undef. Produkte
<u>10</u>	Al_2O_3 Is (frisch), 20 min Al_2O_3 Is (frisch), 90 s, mit Wasser abgestoppt Al_2O_3 In (frisch), 3 min Al_2O_3 SiB(frisch), 3 min	95 % <u>31</u> + 5 % Undefinedes (70 % <u>12</u> + 30 % <u>31</u>) + $\leq$ 5 % Undef. (75 % <u>12</u> , 14 % <u>31</u> , 11 % <u>10</u>) + $\leq$ 5 % Undefinedes (75 % <u>12</u> , 15 % <u>31</u> , 10 % <u>10</u>) + $\leq$ 5 % Undefinedes

Ausgangs- produkt	Bemerkungen zur Durchführung	Produkte
<u>10</u>	Al₂O₃ In, Aktivität auf 1.06 erniedrigt, (200 mg H₂O/100 g Al₂O₃), 1h Al₂O₃ In, Aktivität auf 1.006 eingestellt, (20 mg H₂O/100 g Al₂O₃), 2.75 h	100 % <u>10</u> (50 % <u>12</u> + 50 % <u>31</u>) + $\leq$ 5 % Undefinier^{tes}
<u>10</u>	Al ₂ O ₃ In, E/Benzol = 1/1, 15 min	(95 % <u>10</u> + 5 % <u>12</u>) + $\leq$ 5 % Undefinier ^{tes}
6 g <u>10</u>	500 ml Al₂O₃ In, E/Benzol = 1/10, 2.5 h 1 x Umkristallisieren in Methanol Hinweis: Mutterlauge chromatographisch auf- arbeiten oder besser zu <u>31</u> umlagern	Rohprodukt: (11 % <u>10</u>, 78 % <u>12</u>, 11 % <u>31</u>) + $\leq$ 5 % Undef. 3.37 g (56 % der Theorie) aus 95 % <u>12</u> + 5 % <u>10</u>
<u>15</u>	SiO ₂ bzw. Al ₂ O ₃ In, s, b, verschiedene Lösungsmittel	Undefinier ^{tes}
<u>36</u>	SiO ₂	<u>36</u>
<u>37</u>	SiO ₂ bzw. Al ₂ O ₃ In	Undefinier ^{tes}

Der asymmetrische Diester 31 ließ sich durch Umkristallisieren in Methanol und Sublimation bei 60 °C und 0.01 Torr analysenrein erhalten:

Schmp. 76 °C, farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS):

- $\delta = 1.01$ (CH_3 , s)
- 1.05 (2 CH_3 , s)
- 1.40 (2 CH_3 , verbreitertes Singulett)
- 3.21 (CH , m)
- 3.68 (CH_3 , s)
- 3.78 (CH_3 , s)
- 6.35 (CH , m)
- 6.71 (CH , m)
- 7.11 (CH , d)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 8.23$
- 9.41
- 13.99 (4 CH_3 am Cyclobutenring, q)
- 17.12
- 46.62 (protoniertes Brückenkopf-C-Atom, d)
- 51.28 (2 Estermethylgruppen, q)
- 54.24
- 54.80 (quartäre C-Atome des Cyclobutenringes, s)
- 60.28 (Brückenkopf-C-Atome, α -ständig zu Carbonylfunktion, s)
- 133.89 (2 CH der isolierten Doppelbindung des Cyclohexadienringes, d)
- 135.37
- 137.61 (olefinisches C-Atom, α -ständig zu Carbonylfunktion, s)
- 139.28
- 139.47 (olefinische C-Atome des Cyclobutenringes, s)
- 145.46 (CH der mit der Carbonylfunktion konjugierten Doppelbindung, s)
- 164.59
- 172.77 (Carbonyl-C-Atome der Esterfunktionen, s)

IR (KBr): 1745 cm^{-1} (isolierte C=O-Valenzschwingung)
1715 (C=O-Valenzschwingung des allylischen Esters)

UV (Ethanol): Endabsorption ab 260 nm

Massenspektrum: m/e = 108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$	(302.4)	Ber.	C	71.50	H	7.33
		Gef.	C	71.50	H	7.33

2.2

Belichtung von Dimethylester 31

138 mg (0.46 mmol) Dimethylester 31 wurden in 1.5 ml Cyclohexan (Uvasol) im Quarz-NMR-Rohr unter Wasserkühlung 5 Stunden mit einer Hg-Niederdrucklampe (Vycorfilter) bestrahlt. Abziehen des Lösungsmittels und einmaliges Umkristallisieren in Methanol ergab 98 mg (70 % der Theorie) rohes Basketenderivat 67, Schmp. 67-73 °C. Die Substanz zersetzte sich unter den Bedingungen der PSC (Silicagel) und Sublimation und wurde während einer ^{13}C -Messung in CDCl_3 (35 °C) durch Wärme oder Säurespuren zerstört.

Das durch siebenmalige Umkristallisation in Methanol gereinigte Produkt 67 war nur bei -5 °C über einige Zeit lagerfähig:

Schmp. 72.5-74 °C, farblose Blättchen

^1H -NMR (CCl_4/TMS):

δ =	0.73	(CH_3 , s)
	0.84	(CH_3 , s)
	1.05	(CH_3 , s)
	1.17	(CH_3 , s)
	2.35	(CH, d, J = 6 Hz)
	3.16	(CH, m, J = 6Hz, 6Hz und 2Hz)
	3.48	(CH_3 , s)
	3.68	(CH_3 , s)
	6.30	(CH, dd, J = 6Hz und 8Hz)
	6.65	(CH, dd, J = 8Hz und 2Hz)

^{13}C -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO/TMS}$):

$\delta =$	8.17	
	9.07	(4 CH_3 an Cyclobutan, q)
	10.32	
	13.89	
	42.44	
	45.05	(2 CH in Cyclohexen, d)
	48.80	
	49.55	(4 quart. C-Atome in Cyclobutan, s)
	50.81	
	50.98	
	51.07	(2 CH_3 , Esterfunktionen, q)
	51.65	
	55.37	(2 quart. C-Atome in Cyclohexen, α -ständig
	57.73	zur Carbonylfunktion, s)
	129.45	
	130.50	(2 olefinische CH in Cyclohexen, d)
	171.55	
	173.63	(2 Carbonyl-C-Atome, s)

IR (KBr): 1733 cm^{-1} , (C=O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): Endabsorption ab 240 nm

Massenspektrum:

- Feldionisation: $m/e = 302$ (100 %, M^+)
- Elektronenstoßionisation:
 - $m/e = 270$ (4 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$)
 - 243 (4 %, $\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$)
 - 184 (5 %, $\text{M}^+ - 2 \times \text{COOCH}_3$)
 - 138 (100 %, Dimethylcyclobutadiencarbon-
säuremethylester)
 - 108 (91 %, Tetramethylcyclobutadien)

In den Bruchstücken mit $m/e = 138$ und 108 dokumentieren sich die beiden Möglichkeiten des Basketens, intermediär zu Derivaten des "Nenitzescuschen Kohlenwasserstoffes" zu öffnen.

$C_{18}H_{22}O_4$ (302,4)	Ber. C	71.50	H	7.33
	Gef. C	71.70	H	7.39

2.3

Thermolyse von Dimethylester 31

Thermolyse von Ester 31 in Substanz und als Lösung in Diphenylether bei 170 °C ließ im 1H -NMR-Spektrum erkennen, daß sich innerhalb der Meßgenauigkeit ausschließlich Produkt 68 bildete und die Reaktanden einem Gleichgewicht von etwa 20 % 31 und 80 % 68 zustrebten.

Dimethylester 68 wurde durch PSC an Silicagel mit PE/E = 3/1 abgetrennt, in Methanol umkristallisiert und dreimal bei 65 °C und 0.01 Torr sublimiert:

Schmp. 92 °C, farblose Kristalle

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS):

- δ = 1.07 (2 CH_3 , s)
- 1.36 (2 CH_3 , s)
- 3.52 (2 CH, m)
- 3.75 (2 CH_3 , s)
- 6.23 (2 CH, m)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 8.52 (2 CH_3 , q)
- 16.44 (2 CH_3 , q)
- 48.88 (2 Brückenkopf-C-Atome des Hexadienringes, d)
- 51.55 (2 quartäre C-Atome des Cyclobutenringes, s)
- 51.78 (2 Estermethyl-C-Atome, q)
- 132.74 (C-Atome der isolierten Doppelbindung im Hexadienring, d)
- 139.27 (je 2 olefinische C-Atome im Cyclobutenring
- 143.93 und in Konjugation zu den Estergruppen, s)
- 166.85 (2 Carbonyl-C-Atome, s)

IR (KBr): 1742 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingungen der
1711 Estergruppen)

(CCl_4): 1720 (C=O-Valenzschwingungen)
1635 (C-C-Valenzschwingungen)
1600

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 272$, $\epsilon = 1056$
Endabsorption ab 260

Massenspektrum:

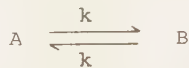
Feldionisation $m/e = 302$ (100 %, M^+)

Elektronenstoßionisation $m/e = 108$ (100 %, Tetra-
methylnorbornadien)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33
Gef. C 71.33 H 7.25

Bestimmung der Aktivierungsparameter:

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (t) konnte eine reversible Reaktion erster Ordnung zugrunde gelegt werden:



Die differentielle Geschwindigkeitsgleichung (1)

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] - k_-[\text{B}] \quad (1)$$

läßt sich in die integrierte Form (2) überführen ⁶⁵⁾:

$$\frac{\ln \left[\frac{[\text{A}_0] - [\text{A}_\infty]}{[\text{A}_t] - [\text{A}_\infty]} \right]}{[\text{A}_0] - [\text{A}_\infty]} \quad (2)$$

$\triangleq (\ln x)/Y$ auf der Ordinate in den Abbildungen 4a-e)

Durch Messen der relativen Konzentrationen von A in Abhängigkeit von der Zeit t läßt sich also k bestimmen; k₋ kann nach Kenntnis von k berechnet werden ⁶⁵⁾:

$$k_{-} = k \frac{[A_{\infty}]}{[A_0] - [A_{\infty}]} \quad (3)$$

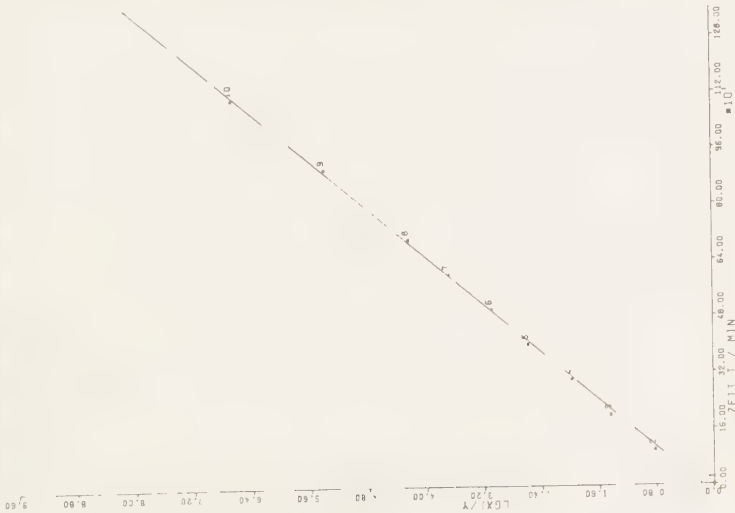
Die Thermolysen wurden bei 396.15, 401.15, 406.15, 411.15, 416.15 und 441.15 K im NMR-Rohr mit Diphenyletherlösungen durchgeführt und die Konzentrationen von A ermittelt, indem ¹H-NMR-spektroskopisch der relative Gehalt von 31 zu 68 an zwei Estermethylsignalen, die in Diphenylether in einem Abstand von 0.18 ppm voneinander liegen, bestimmt wurde.

Die Geraden zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wurden mit Hilfe eines Least-Square-Plot-Programms gezeichnet, die Steigungen der Geraden, die Achsenabschnitte und die mittleren Fehler berechnet (Abbildungen 4a-f; Tabelle 5). Den Fehlerangaben liegt ein Zuverlässigkeitsintervall von 90 % zugrunde ⁶⁶⁾. Im wesentlichen wurden die Fehler durch die Ungenauigkeit bei der Konzentrations- und der Temperaturmessung (± 0.2 grad) bewirkt.

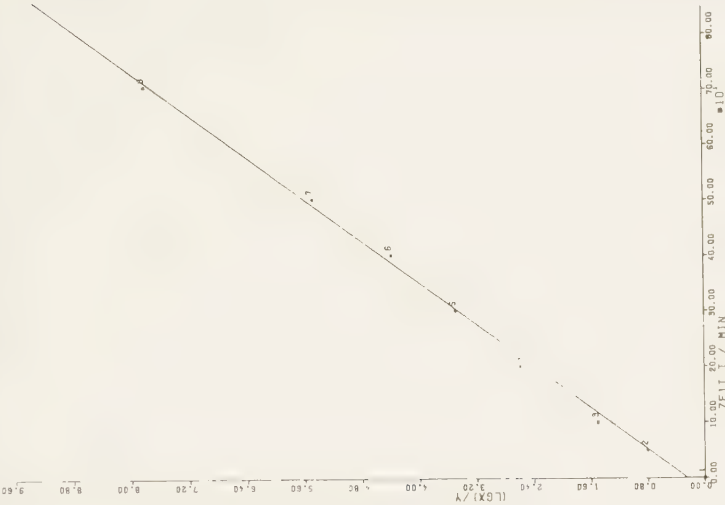
Tabelle 5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und k₋

T/ K	396.15	401.15	406.15	411.15	416.15	441.15
Anzahl Meßwerte	10	8	10	9	9	11
$10^4 \cdot k / s^{-1}$	0.988	1.795	3.300	4.850	7.490	89.537
$\pm 10^5 \cdot \Delta k / s^{-1}$	0.24	0.87	1.37	1.37	2.76	38.75
$\frac{\Delta k}{k} / \%$	2.5	4.8	4.2	2.8	3.7	4.3
$10^4 \cdot k_{-} / s^{-1}$	0.287	0.506	0.931	1.328	2.052	23.799

AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 10 PUNKTEN
KINETIK UMWERTUNG DES DERIVATES VON NENTZESCHUSCHEN KOLENWAASSERSTOFF 123°C

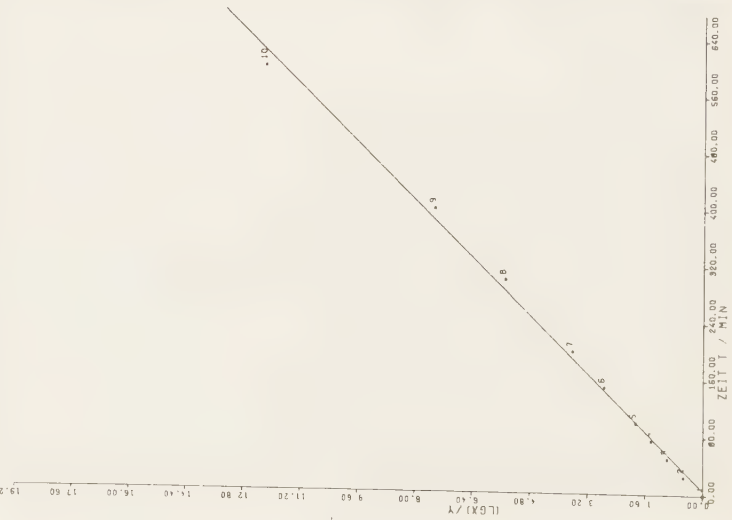


AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 8 PUNKTEN
KINETIK UMWERTUNG DES DERIVATES VON NENTZESCHUSCHEN KOLENWAASSERSTOFF 128°C

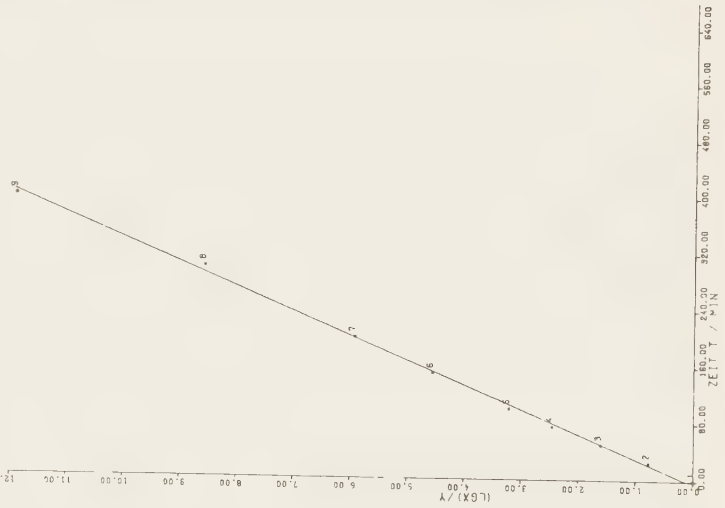


Abbildungen 4a-f: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

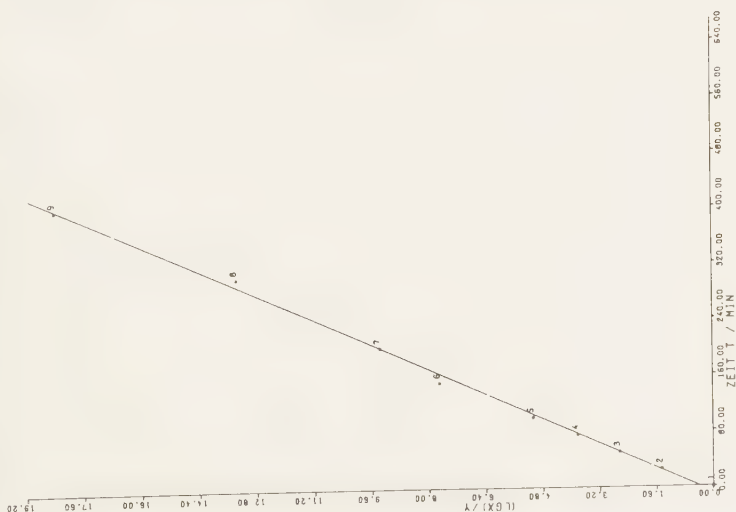
AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 10 PUNKTEN
KINETIK-UMLEGERUNG DES DERIVATES VON NEMITZESSUCHEN KÖHLENWASSERSTOFF 133 °C



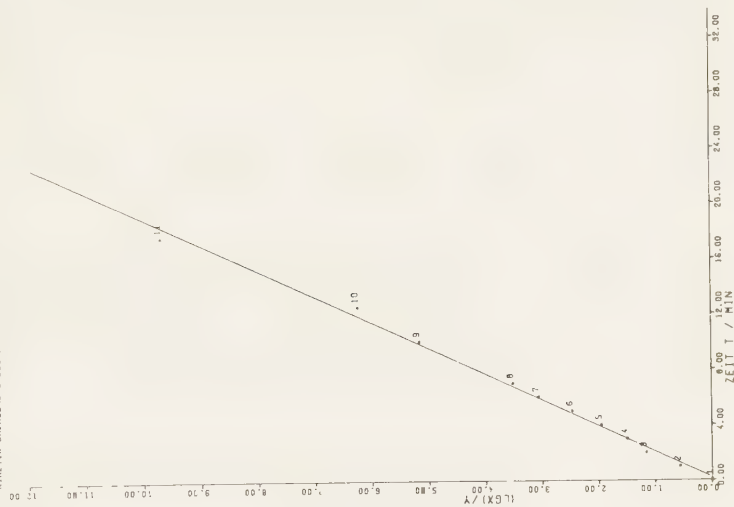
AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 9 PUNKTEN
KINETIK-UMLEGERUNG DES DERIVATES VON NEMITZESSUCHEN KÖHLENWASSERSTOFF 138 °C



AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 9 PUNKTEN
KINETIK-UNTERLEGUNG DES DERIVATES VON NENITZSCHEUSCHEM KOHLENWASSERSTOFF 143°C



AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 11 PUNKTEN
KINETIK-UNTERLEGUNG DES DERIVATES VON NENITZSCHEUSCHEM KOHLENWASSERSTOFF 168°C



Die Aktivierungsparameter wurden mit der Arrhenius- (4) und der Eyring-Gleichung (5) berechnet (Abbildungen 5a-d):

$$\lg k = - \frac{E_A}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A \quad (4)$$

$$\lg \frac{k}{T} = \lg \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Durch Auftragen von $\lg k$ bzw. $\lg \frac{k}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ und Berechnung der Steigung und des Achsenabschnittes der Ausgleichsgeraden sowie deren mittlerer Fehler ergeben sich für 408.15 K die Aktivierungsparameter der Tabelle 1.

Tabelle 1: Aktivierungsparameter der Thermolyse der Verbindungen 31 bzw. 68

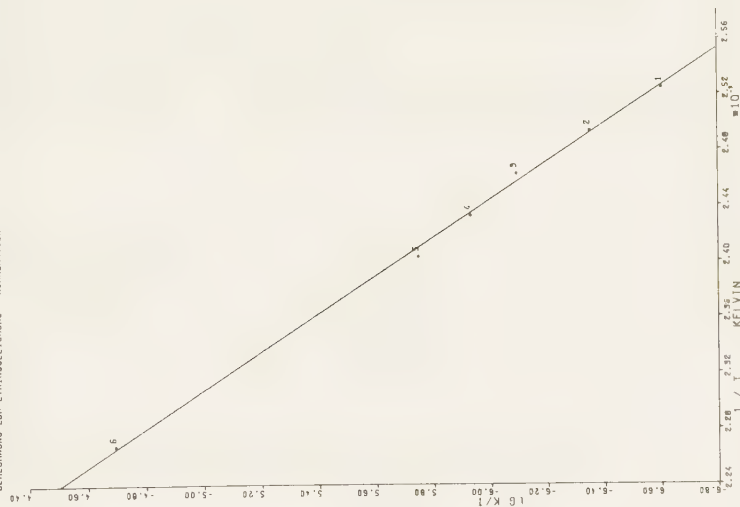
	Hinreaktion	Rückreaktion
E_A / kJ mol ⁻¹	144.4 ± 7.1	141.9 ± 7.1
/ kcal mol ⁻¹	34.5 ± 1.7	33.9 ± 1.7
lg A	15.0 ± 0.9	14.1 ± 0.9
$\Delta H^\ddagger$ / kJ mol ⁻¹	141.1 ± 66.9	138.2 ± 7.5
/ kcal mol ⁻¹	33.7 ± 1.6	33.0 ± 1.8
$\Delta S^\ddagger$ / J grd ⁻¹ mol ⁻¹	31.8 ± 16.7	14.7 ± 17.6
/ cal grd ⁻¹ mol ⁻¹	7.6 ± 4.0	3.5 ± 4.2
$\Delta G^\ddagger$ / kJ mol ⁻¹	128.1 ± 13.4	132.3 ± 14.7
/ kcal mol ⁻¹	30.6 ± 3.2	31.6 ± 3.5
$\Delta G^\ddagger_{\text{Hin}} - \Delta G^\ddagger_{\text{Rück}} = -4.2 \text{ kJ mol}^{-1} (-1.0 \text{ kcal mol}^{-1})$		

AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 6 PUNKTEN :

BERECHNUNG ZUR ARMENIUSGLEICHUNG - MINERATION

AUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 6 PUNKTEN :

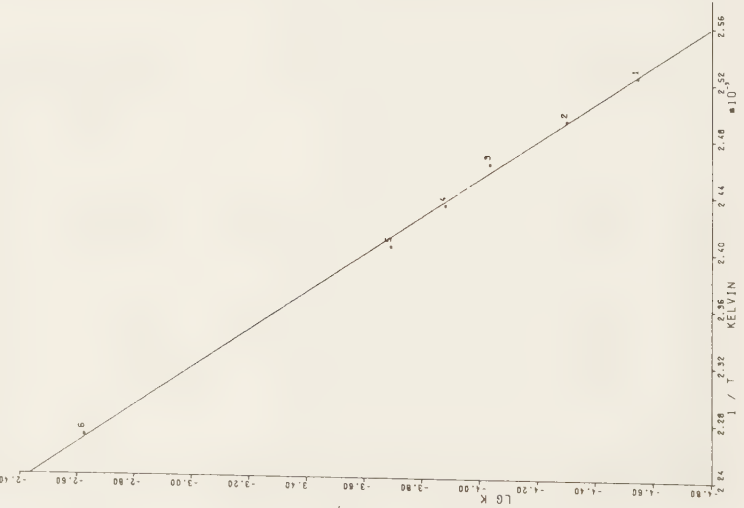
BERECHNUNG ZUR EYINGGLEICHUNG - HINREAKTION



Abbildungen 5a-d: Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsparameter

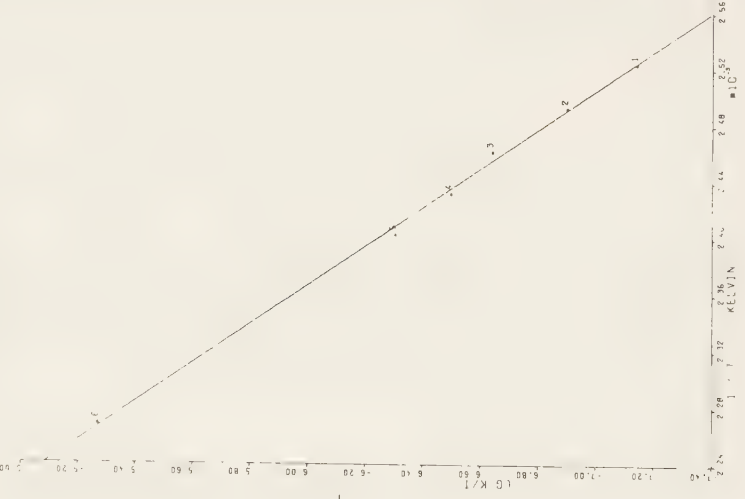
RUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 6 PUNKTEN *

BERECHNUNG ZUR RAHMENRUSGLEICHUNG - RUECKKREKATION



RUSGLEICHSPOLYNOM 1. GRADES AUS 6 PUNKTEN *

BERECHNUNG ZUR EYRINGSGLEICHUNG - RUECKKREKATION



2.4

Belichtungen des Diesters 68

Da die Belichtung des Diesters 68 nur zu Abbauprodukten führte, von denen als einziges Phthalsäuredimethylester identifiziert wurde, werden die Versuchsbedingungen tabellarisch zusammengestellt:

- Deuteroaceton,	35 °C,	Hg-Niederdrucklampe,	Vycor-Filter
- "	, 35 °C,	"	, Quarzglas
- "	, -70 °C,	"	, Vycor-Filter
- "	, -70 °C,	"	, Quarzglas
- "	, 25 °C,	Hg-Hochdrucklampe,	Wasserfilter
- Deuteroaceton + Benzophenon,	25 °C,	Hg-Hochdrucklampe,	Wasserfilter
- "	, -70 °C,	Hg-Hochdrucklampe, focussierbar	-

3.2.2

Acidolyse von Bicyclobutandiester 12 mit Essigsäure in Chinolin

44 mg (0.15 mmol) Diester 12 wurden in 0.4 ml frisch destilliertem Chinolin gelöst und mit 40 mg (0.66 mmol) Essigsäure 80 Stunden bei 70 °C gehalten. Dabei wurde ein geringer mit Säuredampf gesättigter Stickstoffstrom durch die Lösung geperlt.

Die erkaltete Reaktionslösung wurde auf 20 ml Ether gegeben, fünfmal mit 1 N HCl und einmal mit 2 N Natronlauge gewaschen. Aus dieser basischen Fraktion konnte durch Ansäuern kein Produkt eluiert werden. Aufarbeitung der organischen Phase ergab 41 mg Produktmischung. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum waren neben Ausgangsprodukt 12 die Substanzen 31, 85 und Phthalsäuredimethylester eindeutig zu identifizieren.

Auf eine Trennung des Produktgemisches verzichteten wir, da alle Protonenresonanz-Signale zugeordnet werden konnten und die gesuchte Carbonsäure nicht zu registrieren war.

3.2.2

Acidolyse von Bicyclobutandiester 12 mit Chloressigsäure in Dimethylformamid

Wie im vorausgehenden Versuch beschrieben, wurden 42 mg

(0.14 mmol) Diester 12 mit 28 mg (0.30 mmol) Chloressigsäure in 0.5 ml frisch destilliertem Dimethylformamid 80 Stunden bei 70 °C gehalten und aufgearbeitet. 37 mg Produkte konnten - abgesehen von ClCH_2COOH - aus dem basischen Extrakt gewonnen werden. Es war möglich, im ^1H -NMR-Spektrum alle wesentlichen Signale dem Ausgangsprodukt 12, Tricyclus 31 und Phthalsäuredimethylester zuzuordnen.

3.2.2

Acidolyse von Bicyclobutandiester 12 mit Ameisensäure

33 mg (0.11 mmol) Diester 12 wurden in 20 ml Ameisensäure bei Raumtemp. gelöst. Es zeigte sich eine rosarote Färbung. Nach 1.5 Stunden wurde die Ameisensäure vom Produkt abdestilliert. Der Rückstand war fast reines Umlagerungsprodukt 87. Sublimation bei 90 °C und 0.01 Torr ergab 26 mg reine Substanz 87:

Schmp. 147-148.5 °C, farblose Kristalle

^1H -NMR (CDCl_3/TMS):

- δ = 1.07 (CH_3 , s)
- 1.30 (CH_3 , d, J = 6.8 Hz)
- 1.71 (2 CH_3 , verbreitertes Singulett)
- 3.69 (CH_3 , s)
- 4.52 (CH , q, J = 6.8 Hz)
- 5.77 (4 CH, breites Multiplett)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

- δ = 10.21
- 11.50 (4 CH_3 , q)
- 15.70
- 19.39
- 51.89 (CH_3 des Esters, q)
- 59.22 (zwei quartäre C-Atome des
- 62.83 Hexadienringes, s)
- 63.31 (Methylsubstituiertes, quart. C-Atom im Lactonring, s)
- 79.06 (CH-Einheit des Lactonringes d)

120.82
122.73 (olefinische C-Atome im Hexadienring, d)
123.66
124.78
131.79 (olefinische C-Atome im Cyclopenten, s)
139.90
171.09 (Carbonylfunktionen von Lacton und Ester, s)
177.56

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung des Lactons)
 1730 (C=O-Valenzschwingung des Esters)

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ nm}$ $\epsilon = 2490$

Massenspektrum: $m/e = 288$ (3 %, M^+)
 244 (2 %, $M^+ - \text{CO}_2$)
 229 (1 %, $M^+ - \text{COOCH}_3$)
 185 (100 %, $M^+ - \text{CO}_2 - \text{COOCH}_3$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$	(288.3)	Ber.	C	70.81	H	6.99
		Gef.	C	70.57	H	6.94

3.2.3

Behandlung von Bicyclobutandiester 12 mit Trimethyliodsilan

300 mg 12 (0.96 mmol) wurden mit 600 mg (3 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ unter Stickstoff im NMR-Rohr eingeschlossen. Nach wenigen Minuten war im ^1H -NMR-Spektrum (neben Reagenz) ausschließlich Substanz 31 zu identifizieren. Die Reaktionslösung wurde auf 50 ml einer -10°C kalten Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und die basische Lösung mit Methylenchlorid extrahiert. Abtrennen des Lösungsmittels ergab 280 mg fast reines Umlagerungsprodukt 31. Die entsprechende Aufarbeitung nach Ansäuern der wässrigen Phase führte zu 25 mg Rohprodukt, welches nach ^1H -NMR-Spektrum wahrscheinlich überwiegend aus einer Monocarbonsäure zum Diester 31 bestand. Auf eine genaue Aufklärung dieses Produktes verzichteten wir.

Verseifungsversuche mit dem Bicyclobutandiester 12

Tabelle 6: Zusammenfassung verschiedener Verseifungsversuche mit Diester 12:

Reaktionsbedingungen	Produkte
13 mg <u>12</u> , CH_2Cl_2 , 10 Äquivalente 50 %ige Natronlauge, katalytische Menge Benzyltriethylammoniumchlorid, Raumtemp., 7 h rühren. Nach saurer Aufarbeitung: 11.7 mg Produkt	Ausgangsprodukt <u>12</u>
11.7 mg <u>12</u> , $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1/1$ (20 ml), 2 mg Benzyltriethylammoniumchlorid, 10 ml 50 %ige Natronlauge, Raumtemp., 6 Tage schütteln. Ausbeute nach basischer Extraktion: 11.2 mg. Ausbeute nach saurer Extraktion: -	Ausgangsprodukt <u>12</u>
10 mg <u>12</u> , 475 mg CD_3OD + 26 mg KOH ($\hat{=}$ 0.8 M Lösung), Raumtemperatur, 42 h	Ausgangsprodukt <u>12</u>
Erhöhung der Temp. auf 60 °C, insgesamt 30 h	CH_3O - tauschte gegen CD_3O - aus, Ausgangsprodukt nahm unspezifisch um ca. 30 % ab; CH_3OD wuchs an.
Erhöhung der Temperatur auf 78 °C, insgesamt 36 h. Ausethern bei pH 3-4 ergab 10 mg Produktmischung.	Unspezifisch abgebaute Produkte

Reaktionsbedingungen	Produkte
40 mg <u>12</u>, 100 mg KOH in 1.5 ml CH₃OH, 20 h, 60 °C. Aufarbeitung: Auf H₂O geben, CH₃OH abziehen, auethern → 20 mg Substanz; wässrige Phase ansäuern, auethern → 13 mg Substanz	Undefiniertes Produktspektrum
50 mg <u>12</u>, 1 ml 10 %ige Kalilauge, CH₃OH bis zur Lösungsvermittlung, 20 h, Raumtemp. ; Extraktion der basischen Lösung → 40 mg <u>12</u>; Extraktion nach Ansäuerung → ≈ 5 mg	Hauptsächlich Ausgangsprodukt, wenig undefinierte Produkte
50 mg <u>12</u>, 1 ml 10 %ige Kalilauge, unter Luftkontakt gealtertes Dioxan bis zur Lösungsvermittlung, 20 h, Raumtemp.; Extraktion der basischen Lösung → 20 mg <u>12</u>; Extraktion der angesäuerten Lösung → 27 mg, im wesentlichen Produkt <u>93</u>	Ausgangsprodukt <u>12</u> zur Hälfte in <u>93</u> umgewandelt
3 weitere Versuche mit Dioxan wie oben	Ausgangsprodukt <u>12</u>
<u>12</u> + 10 %ige Kalilauge, 20 h, Raumtemp. α) THF; β) Pyridin bis zur Lösungsvermittlung	Im wesentlichen Ausgangsprodukt <u>12</u> und wenig undefinierte Produkte
<u>12</u>, 40 %ige Kalilauge, "Pril"-Geschirrspülmittel	Ausgangsprodukt <u>12</u>

3.2.5.1

Behandlung von Bicyclobutandiester 12 mit Kalium-tert-butylat

Tabelle 7: Zusammenfassung von Versuchen, Diester 12 mit Kalium-tert-butylat umzusetzen:

Reaktionsbedingungen	Produkte
35 mg <u>12</u> , ca. 50 ml 4 %iges tert-BuOK (wasserfrei), N ₂ , Raumtemp., 20 h, Aufarbeitung bei pH 4,4	Tricyclus <u>93</u> neben viel tert-BuOH
50 mg <u>12</u> , 2,5 ml 10 %ige KOH _{aq} , 2,5 ml tert-BuOH, Raumtemp., 20 h, Zweiphasensystem mit Spatelspitze Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt, basisch und sauer aufgearbeitet	Ausgangsprodukt, tert-BuOH
4 g Kalium, gelöst in 150 ml tert-BuOH ($\approx$ 0.75 M); 0.5 ml H ₂ O; 100 mg <u>12</u> ; Nach Abtrennung von tert-BuOH im basischen wurde sauer aufgearbeitet	sehr wenig <u>93</u> , tert-BuOH
4 g Kalium, gelöst in 127 ml tert-BuOH ($\approx$ 0.75 M), wasserfrei, 100 mg <u>12</u> , Raumtemperatur, 18 h, Abtrennung von tert-BuOH im basischen, saure Aufarbeitung, PSC	Ausgangsprodukt, Tricyclus <u>93</u> (16 mg) wenig Orthoester <u>92</u>
0.3 g Kalium, gelöst in 10 ml tert-BuOH ($\approx$ 0.75 M), wasserfrei, 200 mg <u>12</u> , Raumtemp., 74 h, basische und saure Extraktion nach Umsetzen mit Wasser, PSC	Ausgangsprodukt, Tricyclus <u>93</u> (37 mg) sehr wenig Orthoester <u>92</u>

Tricyclus 93 und Orthoester 92 ließen sich durch Chromatographie an Silicagel mit PE/Essigester/Benzol = 7/1/2 trennen.

Substanz 93 ließ sich durch zweimalige Sublimation bei 35 °C und 0.005 Torr analysenrein erhalten:

Schmp. 85.5-86.5 °C, gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

$\delta =$ 0.97

1.03 (3 CH_3 , die ein CH überdecken, s)

1.22

1.80 (CH_3 , s)

3.55 (CH_3 , s)

6.00 (4 CH, breites Multiplett)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

$\delta =$ 7.79

8.54 (3 CH_3 am Propanring, q;

9.61 1 CH_3 allylisch, q)

12.18

32.56 (CH des Propanringes, d)

38.81

43.20 (tert-C-Atome des Propanringes, s)

51.55 (Estermethylgruppe, q)

62.78 (tert-C-Atom in α -Stellung zur Carbonylfunktion, s)

120.90

122.55 (4 CH der Dieneinheit des

125.10 6-Ringes, d)

127.56

131.57 (olefinische C-Atome des 5-Ringes, s)

151.05

173.81 (C=O des Esters, s)

IR (KBr): 1728 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ = 318 nm, ϵ = 9114
 223 nm, ϵ = 9510

Massenspektrum: m/e = 244 (20 %, M^+)
 212 (3 %, $M^+ - CH_3OH$)
 185 (100 %, $M^+ - COOCH_3$)

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25
 Gef. C 79.22 H 8.48

Orthoester 92 konnte nur durch wiederholte Chromatographie gereinigt werden:

Schmp. 158-163 °C, farblose Kristalle

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS):

δ = 0.95 (CH_3 , s)
 1.29 (CH_3 , d, J = 6.4 Hz)
 1.57 (CH_3 , verbreitertes Singulett)
 1.76 (CH_3 , verbreitertes Singulett)
 3.50 (CH_3 , s)
 4.21 (CH, q, J = 6.4 Hz)
 5.81 (4 CH, m)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)

δ = 10.00 (2 CH_3 an Doppelbindung des
 10.33 5-Ringes, q)
 16.15 (2 CH_3 am Orthoester-5-Ring, q)
 17.87
 51.23 (Methoxyfunktion des Esters, q)
 62.52 (tert-C-Atome im
 63.65 Cyclopentenring, s)
 68.21
 82.66 (sek. C-Atom des Orthoesters, d)
 120.49
 120.84 (olefinische C-Atome des
 121.69 Hexadienringes, d)
 122.72

128.63 (tert. C-Atom des Orthoesters, s)
130.87 (olefinische C-Atome des Cyclopentenringes, s)
137.58
173.73 (Carbonylfunktion des Esters, s)

IR (KBr): 1775 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)
1075 (C-O-Valenzschwingungen)
1045

UV (Ethanol): λ_{max} = 266 nm, ϵ = 2962
258 nm, ϵ = 2923
217 nm, ϵ = 4404

Massenspektrum: m/e = 244 (22 %, $\text{M}^+ - \text{CO}_2$)
212 (4 %, 244 - CH_3OH)
185 (100 %, 212 - CO + H)

3.2.5.1

Überprüfung der Substanzen 92 und 93 auf eine Carbonsäurefunktion

Die beiden Substanzen 92 und 93 wurden 15 min bei Raumtemp. mit 10 %iger Kalilauge behandelt. Beide Substanzen lösten sich unter diesen Bedingungen nicht.

Auch die Einwirkung von überschüssigem Diazomethan während 5 h führte zu keiner Veränderung der eingesetzten Produkte.

3.2.5.1

Umsetzung von Diester 12 mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid (KtBD)

100 mg (0.33 mmol) Bicyclobutandiester 12 wurden bei Raumtemperatur 20 Stunden mit 10 ml einer etwa 1 M KtBD-Lösung (6.6 g Kalium-tert-butylat in 50 ml absolutem DMSO gelöst) behandelt. Dann wurde auf 50 ml Eis gegeben, mit Salzsäure auf pH 5-4 gebracht und ausgeethert. Nach Trocknung der Extrakte über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungs-

mittels wurde ein Rohprodukt erhalten, welches neben eingesetztem Reagenz nur Tricyclus 93 enthielt, der durch PSC an Silicagel mit PE/Essigester = 5/1 zu 27 mg ($\hat{=}$ 34 % der Theorie) abgetrennt werden konnte.

3.2.5.2

Umsetzung von Diester 12 mit Mercaptid-Reagenz bei Raumtemperatur

330 mg (1.09 mmol) Bicyclobutandiester 12 wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff 25 min mit 10 ml etwa 0.5 M $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S-Li/HMPT}$ -Reagenz behandelt.

Die Reaktionslösung wurde auf 100 ml Natriumchlorid-gesättigtes Wasser gegeben, mit zehnmal 30 ml Chloroform HMPT-frei gewaschen, mit Salzsäure auf pH 1-2 gebracht. Nach zweimaliger Extraktion mit 100 ml Ether und Trocknen über Magnesiumsulfat konnten etwa 120 mg eines gelben Öles isoliert werden.

PSC an Silicagel mit PE/Essigester/Benzol = 7/1/2 ergab eine Fraktion des Tricyclus 93 (63 mg $\hat{=}$ 24 % der Theorie) und eine Fraktion vom Orthoester 92 (7 mg $\hat{=}$ 2 % der Theorie).

3.2.5.2

Darstellung des tricyclischen Lactons 97

500 mg (1.65 mmol) Bicyclobutandicarbonsäuredimethylester 12 wurden unter Stickstoff 30 min bei 65 °C mit 15 ml $\approx$ 0.5 M $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S-Li/HMPT}$ -Reagenz gerührt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde zu 50 ml Natriumchloridlösung gegeben, mit sieben 40 ml-Portionen Chloroform HMPT-frei gewaschen, auf pH $\approx$ 2 angesäuert und dreimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Trocknen der Etherextrakte über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels ergab kristallines Rohprodukt, welches in PE/E/Essigester = 7.5/15/1 umkristallisiert wurde. Ausbeute: 173 mg ($\hat{=}$ 28 % der Theorie).

Lacton 97: Zers. bei 240-245 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

$\delta =$ 1.03 (CH_3 , s)
 1.28 (CH_3 , d)
 1.66 (CH_3 , s, verbreitert)
 1.72 (CH_3 , s, verbreitert)
 4.53 (CH, q)
 5.20-6.35 (4 CH, breites Multiplett)
 8.88 (O-H, breites Singulett, tauscht gegen
 Deuterium aus)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{TMS}$):

$\delta =$ 10.46 (CH_3 , q)
 11.86 (CH_3 , q)
 16.39 (CH_3 , q)
 19.68 (CH_3 , q)
 60.19
 63.84 (3 quartäre C-Atome im 5-Ring, s)
 64.36
 79.63 (C-H der Esterfunktion, d)
 120.89
 124.28 (CH der Dieneinheit des 6-Ringes, d)
 124.89
 125.08
 132.99 (C=C-Einheit des 5-Ringes, s)
 140.33
 171.85 (C=O des Lactons, s)
 195.30 (C=O der Carbonsäurefunktion, s)

IR (KBr): 3600-2500 cm^{-1} (O-H Wasserstoffbrücke)
 1760 (C=O Valenzschwingung des Lactons)
 1705 (C=O-Valenzschwingung der Carbonsäure)

UV (Ethanol): λ_{max} = 271 nm, ϵ = 2556

Massenspektrum: $m/e = 230$ (12 %, $M^+ - CO_2$)
185 (100 %, $230 - H - CO_2$)
170 (86 %, $185 - CH_3$)

3.2.5.3

Darstellung des Bicyclobutandicarbonsäuresalzes 96

1000 mg ($\hat{=}$ 3.3 mmol) Diester 12 wurden unter N_2 mit 200 ml etwa 0.5 M $n-C_3H_7S-Li/HMPT$ -Reagenz 95 min bei 65 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde 5 min mit 4 ml Wasser behandelt und mit 200 ml CH_2Cl_2 /Aceton = 2/1 versetzt. Nach Beendigung der Salzfällung und Zentrifugation wurde das Rohsalz noch zweimal mit dem Lösungsmittelgemisch und einmal mit Petrolether gründlich gewaschen. Ausbeute: 646 mg Produktgemisch mit ca. 70 % Anteil an Salz 96 (53 % der Theorie).

Die Fällung des Calciumsalzes 96 war aus der wässrigen Lösung des Lithiumsalzes 96 mit $CaCl_2$ zwar nicht vollständig, aber die wesentlichen Verunreinigungen blieben dabei gelöst. Die Ausbeute sank dadurch auf 24 %.

1H -NMR (D_2O) (Werte mit $\delta_{D_2O} = 4.79$ ppm auf TMS-Standard umgerechnet) :

Lithiumsalz 96:

$\delta = 1.07$ (3 CH_3 , verbreitertes Singulett)
1.39 (CH_3 , s)
5.87 (4 CH , s)

IR (KBr): Calciumsalz 96: 3700-2700 cm^{-1} , Hydratwasser
1660
1480 (breite C=O-Valenzschwingungen)

UV (D_2O): Lithiumsalz 96: $\lambda_{max} = 268$ nm, $\epsilon = 3259$
322 nm, $\epsilon = 1074$

Es ist unklar, inwieweit die Folgeprodukte zu den UV-Absorptionen beitragen.

3.3

Darstellung von Bicyclobutandicarbonsäureanhydrid 84

Zur Darstellung von Anhydrid 84 wurde am besten das rohe Lithiumsalz 96 der Bicyclobutandicarbonsäure verwendet.

646 mg Lithiumsalz 96 (Gehalt etwa 75 % $\hat{=}$ 484 mg $\hat{=}$ 1.74 mmol) wurden bei Raumtemp. in 40 ml absolutem Pyridin 93 h lang gerührt. Danach wurde mit 75 ml Ether versetzt, viermal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Dreimaliges Absaugen von etwas zugesetztem Benzol entfernte restliches Pyridin. Der gelbliche, öligkristalline Rückstand bestand zum großen Teil aus gesuchtem Produkt 84.

Einmaliges Umkristallisieren in PE/Essigester = 5/1 lieferte 383 mg Bicyclobutandicarbonsäureanhydrid 84 (86 % der Theorie). Das heißt, die Anhydridbildung lief nahezu quantitativ ab.

Anhydrid 84:

Zers. oberhalb 100 °C, farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS)

$\delta =$ 1.16 (CH_3 , s)
1.23 (2 CH_3 , s)
1.36 (CH_3 , s)
5.97 (4 CH, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta =$ 0.49 (CH_3 , q)
1.86 (CH_3 , q)
5.82 (2 CH_3 , q)
18.57 (2 Bicyclobutanbrückenköpfe, s)
28.21
56.29 (2 Bicyclobutanseiten-C -Atome, s)
60.46 (2 allylische-C-Atome, s)
120.25
123.43 (4 olefinische-CH, d)
172.62 (2 C=O, Anhydrid, s)

IR (KBr): 1859 cm^{-1} (C=O-Anhydridbande, durch Resonanz-
1813 abstoßung aufgespalten)
1768 (C=O-Anhydridbande)

UV (Ethanol): λ_{max} = 247 nm, ϵ = 5176
= 257 nm (sh), ϵ = 4924
= 268 nm (sh), ϵ = 4545

Massenspektrum: m/e = 108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

- Feldionisation: m/e = 258 (0.8 %, $\text{M}^+ + 2$)
108 (100 %)

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29
Gef. C 75.11 H 6.32

3.4

Darstellung des Bicyclobutandiols 81

Zu einer Lösung von 282 mg (7.42 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Ether wurden bei 0 °C 1000 mg (3.31 mmol) Bicyclobutan-
diester 12, gelöst in 50 ml Ether, zugetropft und zwei
Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis ge-
gossen, bis pH 3-4 mit 1 n HCl angesäuert, ausgeethert,
mit Natriumcarbonat entsäuert und mit Magnesiumsulfat
getrocknet. Beim Absaugen des Lösungsmittels fiel farb-
loses Produkt aus, welches zu etwa 90 % aus Diol 81
bestand. Während PSC an Silicagel zur Zerstörung des
Alkohols 81 führte, gelang die Reindarstellung durch
Umkristallisieren mit PE/Essigester = 5/1.

Ausbeute der drei erhaltenen Fraktionen:

105 mg 81, Schmp. 143-145 °C (13 % der Theorie)
430 mg 81, Schmp. 145.5-147 °C (52 % der Theorie)
170 mg 81, weniger reines Produkt (21 % der Theorie)

Der Alkohol 81 war nur in reinem Zustand im Kühlschrank
bei < -10 °C beständig.

Alkohol 81:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS):

δ = 0.98 (2 CH_3 , s)
1.12 (CH_3 , s)
1.31 (CH_3 , s)
3.36
3.58 (2 CH_2 , A-B-System, $J = 12 \text{ Hz}$)
4.53 (2 O-H, breites Singulett)
5.61 (4 CH, m)

IR (KBr): 3600-2600 cm^{-1} (O-H Valenzschwingung, H-Brücken)
1060
1028 (C-O-Valenzschwingungen)

UV (Ethanol) $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$, $\epsilon = 4155$,
Schulter bei 267 nm

Massenspektrum: $m/e = 216$ (12 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$, protoniert)
= 185 (42 %, $\text{M}^+ - 2 \text{ CH}_2\text{OH}$, protoniert)
= 171 (100 %)
= 108 (70 %, Tetramethylcyclobutadien)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	(246.4)	Ber.	C	78.01	H	9.00
		Gef.	C	77.80	H	9.18

3.5

Darstellung des Bicyclobutanethers 82

50 mg (0.21 mmol) Bicyclobutandialkohol 81 wurden unter Stickstoff 20 Stunden bei Raumtemperatur mit 43 mg (0.23 mmol) Tosylchlorid in absolutem Pyridin gerührt.

Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser aufgenommen, ausgeethert, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Entfernung des restlichen Pyridins zweimal Benzol zugesetzt und abgesaugt. Vom erhaltenen hellen Öl (44 mg) wurden mit $\text{PE/E} = 3/1$ durch PSC an Silicagel 8 mg Bicyclobutanether 82 ($\hat{=}$ 17 % der Theorie) abgetrennt. Die Reindarstellung des Ethers 82 wurde durch Sublimation bei Raumtemp. und 0.005 Torr (Kühlfinger bei 0 °C) in einem vollständig

abgeschlossenen System erreicht, wodurch der Verlust an Ether 82 in Grenzen gehalten werden konnte:

Verbindung 82:

Schmp. 120-122 °C, farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS):

δ = 1.02 (2 CH_3 , s)
1.11 (CH_3 , s)
1.71 (CH_3 , s)
3.07 (2 CH, d, J = 9 Hz)
3.85 (2 CH, d, J = 9 Hz)
5.70 (4 CH, verbreitertes Singulett)

IR (KBr): 1028 cm^{-1}
1080 (C-O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): λ_{max} = 255 nm, ϵ = 5197, Schulter bei 263 nm

Massenspektrum: m/e = 228 (18 %, M^+)
198 (17 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$)
184 (18 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_2$)
183 (100 %)
108 (22 %, Tetramethylcyclo-
butadien)

Feldionisation: m/e = 228 (100 %, M^+)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$	(228.3)	Ber. C	84.16	H	8.83
		Gef. C	83.80	H	8.88

3.6.1

Oxidation des Bicyclobutandialkohols 81 mit
"Sarett-Reagenz"

In 800 mg (ca. 10 mmol) trockenem Pyridin und 15 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 0 °C 500 mg (5 mmol) Chromtrioxid gegeben. Nach der Bildung des dunkelroten $\text{CrO}_3 \cdot 2$ Pyridin-Komplexes wurden bei Raum-

temperatur 100 mg (0.41 mmol) Diol 81, gelöst in 1.5 ml Methylenchlorid auf einmal zugefügt. Sofort schied sich ein schwarzer Niederschlag ab. Davon wurde die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand mit 10 ml Ether ausgekocht. Die vereinigten Lösungen wurden je einmal mit 5 %iger Natronlauge, 5 %iger Salzsäure, 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Wir erhielten 79 mg gelbliches, öligkristallines Rohprodukt, welches nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu etwa 80 % aus Lacton 102 bestand. PSC an Silicagel mit P /Essigester/ = 38/4/6 lieferte als einziges verwertbares Produkt 42 mg Lacton 102 (43 % der Theorie), welches nur durch Sublimation bei Raumtemp. und 0.001 Torr (Kühlfinger der Sublimille: -25 °C) in analysenreinem Zustand gewonnen werden konnte:

Lacton 102:

Schmp. 161-162 °C (Zers.), farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS):

- $\delta =$ 1.11 (CH_3 , s)
- 1.17 (CH_3 , s)
- 1.20 (CH_3 , s)
- 1.33 (CH_3 , s)
- 3.73 (CH , d, $J = 8$ Hz)
- 4.12 (CH , d, $J = 8$ Hz)
- 5.80 (4 CH, m)

IR (KBr): 1765 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol: $\lambda_{\text{max}} = 256\text{ nm}$, $\epsilon = 5372$, Schulter bei 263 nm)

Massenspektrum: $m/e = 242$ (0.6 %, M^+)
 244 (0.7 %, $\text{M}^+ + 2$)
 184 (1.8 %, $\text{M}^+ - \text{CH-O-CO}$)
 108 (100 %, Tetramethylcyclobutadien)

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3)	Ber.	C	79.31	H	7.49
	Gef.	C	79.31	H.	7.58

3.6.2

Oxidation des Cyclobutendialkohols 106 mit "Sarett-Reagenz"

Wie bei der Oxidation des Dicyclobutandiols 81 bereits beschrieben, wurden folgende Substanzen miteinander umgesetzt:

150 mg (0.61 mmol) Cyclobutendialkohol 106 in 2 ml
Methylenchlorid

732 mg (7.32 mmol) Chromtrioxid

1157 mg (14,63 mmol) Pyridin

23 ml Methylenchlorid

Das Rohprodukt kristallisierte nach dem Abtrennen beim Anreiben mit Petrolether (106 mg). Durch PSC an Silica-gel mit PE/Essigester = 7.5/1 konnten zwei verwertbare Substanzen isoliert werden:

5 mg (3 %) Cyclobutenlacton 107

40 mg (29 %) umgelagertes Lacton 108

Lacton 107 ließ sich durch Sublimation (Raumtemp., 0.001 Torr, Kühlfinger bei -25 °C) nur schwer rein darstellen:

Schmp. 152-154 °C, farblose Kristalle

¹H-NMR (CCl₄/TMS):

δ = 0.94 (CH₃, s)

0.98 (CH₃, s)

1.59 (CH₃, verbreitertes Singulett)

1.72 (CH₃, verbreitertes Singulett)

3.72 (CH, d)

4.11 (CH, d)

5.70 (4 CH, m)

IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): λ_{max} = 258 nm, ε = 3296

Massenspektrum: $m/e = 243.8$ (1 %, M^+ plus 1 oder 2 H)
= 108 (Tetramethylcyclobutadien)

$C_{16}H_{18}O_2$	(242.3)	Ber.	C	79.31	H	7.49
		Gef.	C	79.50	H	7.44

Das umgelagerte Lacton 108 wurde durch Sublimation bei 45 °C und 0.05 Torr gereinigt:

Schmp. 111 °C, farblose Kristalle

1H -NMR (CCl_4/TMS): $\delta = 1.45$ (CH_3 , s)
1.50 (CH_3 , verbreitertes Singulett)
1.55 (CH_3 , s)
1.60 (CH_3 , verbreitertes Singulett)
7.30 (3 CH, m)
8.13 (CH, m)

IR (KBr): 1707 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)
1600 (C=C-Valenzschwingung)

UV (Ethanol): $\lambda_{max} = 285$ nm, $\epsilon = 1528$, Schulter bei 233 nm

Massenspektrum:

Feldionisation: $m/e = 228$ (100 %, M^+)
= 229 (11 %, $M^+ + 1$)

$C_{15}H_{16}O_2$	(228.3)	Ber.	C	78.92	H	7.06
		Gef.	C	78.77	H	7.20

3.6.3

Oxidation des Bicyclobutandiols 81 nach "Pfitzner-Moffatt"

In 3 ml Benzol wurden unter Wasserausschluß 1 mmol (ca. 0.08 ml) Pyridin, 0.50 mmol (ca. 0.04 ml) Trifluoressigsäure, 0.50 mmol (123 mg) Diol 81, 3 ml Dimethylsulfoxid und 3.88 mmol (800 mg) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei fiel sofort ein grober, weißer Niederschlag aus, wahrscheinlich

Dicyclohexylharnstoff. Aufgearbeitet wurde durch Zugabe von 50 ml Ether und 3.80 mmol (349 mg) wasserfreier Oxalsäure, gelöst in 5ml Methanol. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurde mit 50 ml Wasser versetzt, Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und die organische Phase zweimal mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. PSC an Silicagel (PE/Essigester = 7.5/1 ergab drei Fraktionen:

1. ca. 35 ml Bicyclobutanether 82 ($\hat{=}$ 31 % der Theorie)
2. ca. 40 mg komplexes öliges Produktgemisch
3. ca. 50 mg farblose Festsubstanz, nicht weiter untersuchtes Dicyclohexylharnstoffderivat.

3.7

Tosylierung des Bicyclobutandialkohols 81

Auf den Alkohol 81 ließen wir einen fünffachen Überschuß an Tosylchlorid einwirken. Dazu wurden 3.30 mmol $\hat{=}$ 629 mg Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit 0.33 mmol $\hat{=}$ 82 mg Dialkohol 81 versetzt. Nach vier Stunden wurde noch einmal die gleiche Zeit bei Raumtemp. gerührt.

Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben und die Mischung viermal mit Chloroform extrahiert. Diese vereinigten Lösungen wurden zur Entfernung des Pyridin solange mit verdünnter HCl gewaschen, bis der pH auf 2-3 angestiegen war. Behandeln mit NaCl-Lösung, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels lieferte ein öliges Rohprodukt, welches nach seinem ^1H -NMR-Spektrum als Hauptbestandteil Tosylchlorid enthielt. PSC an Silicagel mit PE/E = 3/1 erbrachte neben einer Reihe komplexer Bestandteile 45 mg (56 % der Theorie) von überbrücktem Ether 115. Mäßig reines Produkt 115 erhielten wir durch erneute PSC (PE/E/Benzol = 20/1/5) und Sublimation bei 35 °C und 0.005 Torr.

überbrückter Ether 115:

Schmp. 47-50 °C, farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS): $\delta = 1.08$ (CH_3 , s)
1.12 (CH_3 , d, $J = 6$ Hz, teilweise
überlagert)
1.71 (2 CH_3 , s)
3.28 (CH , d)
3.65 (CH , d)
5.38 (CH , m)
6.03 (4 CH , m)

IR (KBr): 1018 cm^{-1}
1032
1070 (C-O-Valenzschwingungen)
1083
1599
1612 (C=C-Valenzschwingungen)
1641

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 233\text{ nm}$, $\epsilon = 24096$
329 nm, $\epsilon = 7544$

Massenspektrum: $m/e = 288$ (23 %, M^+)
170 (18 %, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2$)
169 (100 %)

4.1

Präparative Matrix-Belichtung von Bicyclobutananhidrid 84

20 mg Anhydrid 84 wurden in 8 ml Rigisolve/Diethylether
= 1/1 gelöst und nach Entgasen in 4 Quarzrohre von 4,5 mm
Durchmesser eingeschmolzen. Bei -196°C wurde die Matrix
7,5 h im Photoreaktor (254 nm, Vycorglas) belichtet. An
der Rotfärbung war zu erkennen, daß die Strahlung nur in
die äußeren Bereiche der Proben eindrang.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte folgende Zusammensetzung des Produktgemisches:

- ca. 50 % Ausgangsprodukt 84
- 30-35 % Naphthalinderivat 120 ⁶³⁾
- 5-10 % "Louisscher Kohlenwasserstoff" 122
- 5-10 % Phthalsäureanhydrid 121
- < 5 % nicht identifiziertes Material

Das Produktgemisch wurde an 2 Silica-Rapidplatten (Woelm, 0.25 mm, 20 x 20 cm) mit Diethylether/Petrolether = 1/20 getrennt und die Produkte durch Protonenresonanz identifiziert: 6 mg 120, 8 mg 84, ca. 1 mg 121.

Kohlenwasserstoff 122 wurde nicht mehr gefunden. Man muß dabei bedenken, daß er relativ flüchtig ist.

Das Naphthalinderivat 120 wurde einmal sublimiert (40 °C, 0.01 Torr): Schmp.: 106-107 °C (Lit. ⁶³⁾: 106.5-107.5 °C).

4.2.1

Matrix-Belichtung von Bicyclobutan-anhydrid 84 (UV-Messungen)

Eine Lösung von 3.69 mg 84 in 10 ml Riginolve/Diethylether = 1/1 wurde in einer 0.100 cm Quarzglaszelle bei -196 °C als Glas eingefroren und mit Spirallampen bestrahlt (254 nm, Vycorfilter). Die Meßwerte sind aus der Abbildung 2 in Abschnitt 4.2 zu entnehmen.

4.2.2

Matrix-Belichtung von Cyclobutan-anhydrid 15 (UV-Messungen)

Aus einer Lösung von 5.92 mg 15 in 10 ml Riginolve/Diethylether = 1/1 wurde bei -196 °C in einer 0.100 cm Quarzküvette ein Glas hergestellt und mit Spirallampen

bestrahlt (254 nm, Vycorfilter). Nach 7,5 h Brenndauer wurde die Matrix noch 10 Stunden bei -196 °C gehalten und dann langsam aufgetaut. Alle Werte der Messreihe sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Matrix-Belichtung von Cyclobutenanhydrid 15

	Dauer	Temperatur	Maximum	Extinktion	Zeichen in Abbildung zu Abschnitt 4.3
Bestrah- len	0.0	-196	-	0.09	a
	0.17	↓	519	1.24	
	1.5		494	0.89	b
	3.5		494	0.83	c
	5.0		493	0.76	
	7.5		493	0.65	d
Stehen	17.0	↓	490	0.63	e
Auftauen	17.5	-184.0	492	0.56	
	18.3	-182.0	492	0.28	
	18.8	-178.5	492	0.07	

Aus den Werten in Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß bereits wenige Grade über der Temperatur des flüssigen Stickstoffs die organische Matrix zu erweichen beginnt und die Extinktion des gebildeten Tetramethylcyclobutadien-Phthalsäureanhydrid-Komplexes 123 abnimmt. (Bei der Interpretation von Matrix-Versuchen sollte dies im Auge behalten werden.)

5.

Raumtemperaturbelichtung des Bicyclobutan-anhydrids 84:

Eine Lösung von 150 mg Anhydrid 84 in 4 ml Rigisolve/Diethylether = 1/1 wurde entgast, in zwei enge Quarzrohre eingeschmolzen und bei 0 °C 55 min belichtet (Hg-Niederdrucklampe, Vycorfilter).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes (CDCl_3/TMS) machte folgende Zusammensetzung erkenntlich:

- 25-30 % Polycyclus 129
- 10-15 % Polycyclus 130 ¹⁴⁾
- 5-10 % Naphthalinderivat 120 ⁶³⁾
- 30-35 % Phthalsäureanhydrid 121

Durch Plattenchromatographie (7 Silica-Rapid, Woelm, 0,25 mm 20 x 20 cm) mit Methylenchlorid/Petroläther = 1/5 konnten folgende Fraktionen abgetrennt werden:

- 10 mg Naphthalinderivat 120
- ca. 15 mg stark verunreinigte Phthalsäure
- ca. 5 mg Gemisch mit einem Anteil Ausgangsprodukt
- 8 mg Polycyclus 130
- 35 mg mit großem Anteil von Polycyclus 129

Die Naphthalinfraktion wurde bei 40 °C und 0.01 Torr sublimiert: Schmp. 106-107 °C (Literatur ⁶³⁾: 106.5-107.5 °C). Die Phthalsäure wurde mit CCl_4 gespült und die Identität durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe abgesichert.

Aus der Fraktion mit Polycyclus 129 wurde dieser durch Umkristallisieren aus Methanol/Petrolether/Essigester = 6/5/1 und Sublimation bei 70 °C und 0.01 Torr rein gewonnen:

Schmp. 236-238 °C

^1H -NMR (CDCl_3/TMS):

- δ = 0.93 (2 CH_3 , s)
- 1.03 (2 CH_3 , s)
- 1.38 (2 CH_3 , s)
- 1.49 (2 CH_3 , s)
- 2.84 (2 CH, m)
- 6.42 (2 CH, m)

IR (KBr): 1833 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingungen von
1768 Anhydrid)

UV (Ethanol): λ_{max} = 220 nm, ϵ = 1616

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3$	(364.5)	Ber.	C	79.09	H	7.74
		Gef.	C	78.35	H	7.71

6.

Thermolyse des Bicyclobutan-anhydrids 84:

200 mg Anhydrid 84 wurden im Reagenzglas unter Stickstoff 50 min bei 145 °C gehalten. Aus dem Reaktionsgemisch sublimierte in feinen Nadeln Substanz heraus. Der Schmelzpunkt von 132 °C deutete auf Phthalsäureanhydrid hin.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS) des Rohproduktes ließ folgende Zusammensetzung an bereits bekannten Substanzen erkennen:

- 30-35 % Phthalsäureanhydrid 121
- 25-30 % Polycyclus 133 ¹⁴⁾
- 5-10 % Tricyclus 134 ¹⁴⁾
- <5 % 1.2.3.4-Tetramethylnaphthalin 120 ⁶³⁾
- $\approx$ 5 % 1.2.3.4-Tetramethylbenzol 135
(Vergleich mit authentischer Probe)

Durch fraktionierte Kristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether = 1/5 wurden 31 mg Produkt 133 abgetrennt, welches nach Sublimation bei 232-234 °C schmolz (Literatur ¹⁴⁾ : 231-232 °C). Der Rest des Produktes wurde säulenchromatographiert (SiO_2 , Methylenchlorid/Petrolether = 1/5): 1. Fraktion: 16 mg eines Substanzgemisches aus 120 und Tetramethylbenzol 135,
2. Fraktion: 18 mg Polycyclus 133.

Die Produkte 121 und 134 konnten nicht mehr von der Säule eluiert werden. Die Zusammensetzung von Fraktion 1 wurde gaschromatographisch unter Verwendung authentischer Proben gesichert.

E. Literaturverzeichnis

- 1) Zusammenfassungen: a) M. P. CAVA und M. J. MITCHELL, "Cyclobutadiene and Related Compounds", Organic Chemistry, Volume 10, Academic Press, New York 1967.
b) L. T. SCOTT und M. JONES, Chem. Rev. 72, 181 (1972).
c) H. A. STAAB, E. WEHINGER und W. THORWART, Chem. Ber. 105, 2290 (1972).
d) G. MAIER, Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 2) a) R. M. BEESLEY und I. F. THORPE, Proc. Chem. Soc., London, 29, 346 (1913).
b) R. M. BEESLEY und I. F. THORPE, J. Chem. Soc. 117, 591 (1920).
c) H. O. LARSON und R. B. WOODWARD, Chem. and Ind. 1959, 193.
- 3) a) S. MASAMUNE und M. KATO, J. Am. Chem. Soc. 87, 4190 (1965).
b) S. A. KANDIL und R. E. DESSY, J. Am. Chem. Soc. 88, 3027 (1966).
c) E. H. WHITE und A. A. F. SIEBER, Tetrahedron Letters 1967, 2713.
d) H. ONA, H. YAMAGUCHI und S. MASAMUNE, J. Am. Chem. Soc. 92, 7490 (1971).
e) G. KREILING, Dissertation, Universität Marburg, 1974.
f) H. P. REISENAUER, Dissertation, Universität Marburg, 1977.
- 4) a) H.-K. LEE, Daehan Hawhak Hwoejee 13, 347 (1969); Chem. Abstr. 73, 87340 q (1970).
b) H. ONA, H. YAMAGUCHI und S. MASAMUNE, J. Am. Chem. Soc. 92, 7495 (1970).
c) R. F. PETERSEN, Jr., R. T. K. BAKER und R. L. WOLF-GANG, Tetrahedron Letters 1969, 4749.
d) P. B. SHEVLIN und A. P. WOLF, J. Am. Chem. Soc. 92, 406 (1970); *ibid.* 92, 5291 (1970).
- 5) N. C. BAIRD und M. J. S. DEWAR, J. Am. Chem. Soc. 84, 3966 (1967); J. Chem. Phys. 50, 1262 (1962).

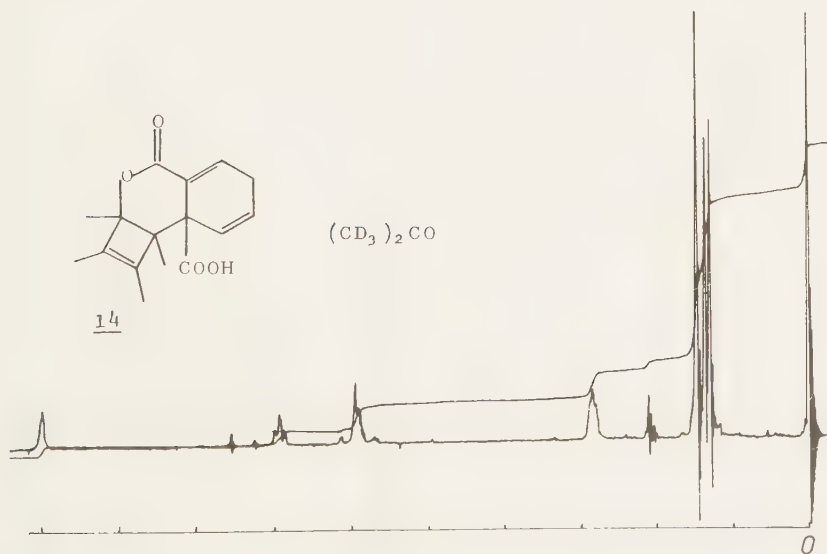
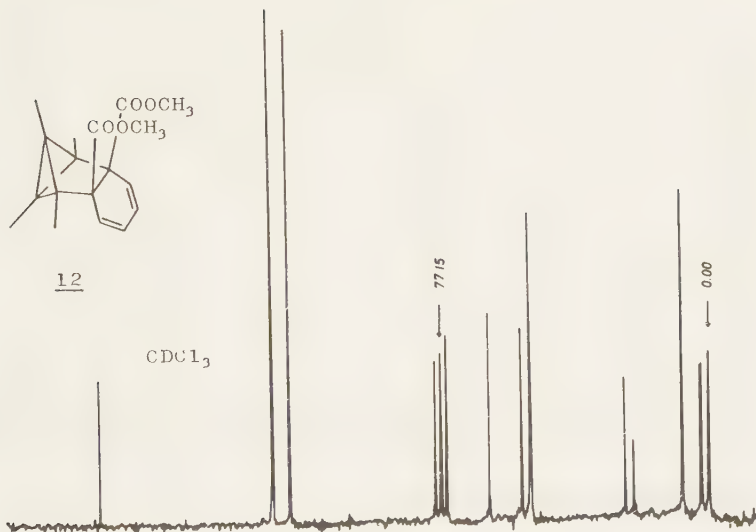
- 6) R. J. BUENKER und S. D. PEYERIMHOFF, J. Am. Chem. Soc. 91, 4342 (1969).
- 7) K. B. WIBERG und R. P. CIULA, J. Am. Chem. Soc. 81, 5261 (1959).
- 8) K. B. WIBERG und G. M. LAMPSMAN, Tetrahedron Letters 1963, 2173.
- 9) Privatmitteilung von M. J. S. DEWAR (1974).
- 10) J. M. SCHULMAN und J. VENANZI, J. Am. Chem. Soc. 96, 4793 (1974).
- 11) W. J. HEHRE und J. A. POPLE, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).
- 12) H. KOLLMAR, Vortrag auf der 17. Hauptversammlung der GDCh in München (13. 9. 1977)
- 13) G. MAIER, W. MAYER, C. HAACKE und R. ASKANI, Angew. Chem. 85, 1057 (1973).
- 14) W. MAYER, Dissertation, Marburg, 1974.
- 15) H.-A. Freitag, Diplomarbeit, Marburg, 1975.
- 16) unveröffentlichte Ergebnisse von W. MAYER, Marburg, 1974.
- 17) R. CRIEGEE, Angew. Chem. 80, 585 (1968).
- 18) R. CRIEGEE, J. DEKKER und H. A. BRUNE, Chem. Ber. 96, 2368 (1963).
- 19) K. C. BISHOP, Chem. Rev. 76, 461 (1976), hier weitere Literaturstellen.
- 20) M. J. S. DEWAR, Angew. Chem. 83, 859 (1971).
- 21) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515, 6366 (1970); hier weitere Literaturstellen.
- 22) G. MAIER und M. SCHNEIDER, Angew. Chem. 85, 174 (1973).
- 23 a) L. A. PAQUETTE und G. ZON, J. Am. Chem. Soc. 96, 203 (1974); *ibid* 96, 215 (1974); *ibid* 96, 224 (1974).
b) L. A. PAQUETTE, Synthesis 1975, 347.
- 24 a) L. A. PAQUETTE, Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971).
b) L. A. PAQUETTE, R. T. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 99, 5708 (1977).
c) M. SAKAI und S. MASAMUNE, J. Am. Chem. Soc. 93, 4611 (1971).
- 25 a) W. G. DAUBEN, A. J. KIELBANIA, Jr. und K. N. RAYMOND, J. Am. Chem. Soc. 95, 7166 (1973).

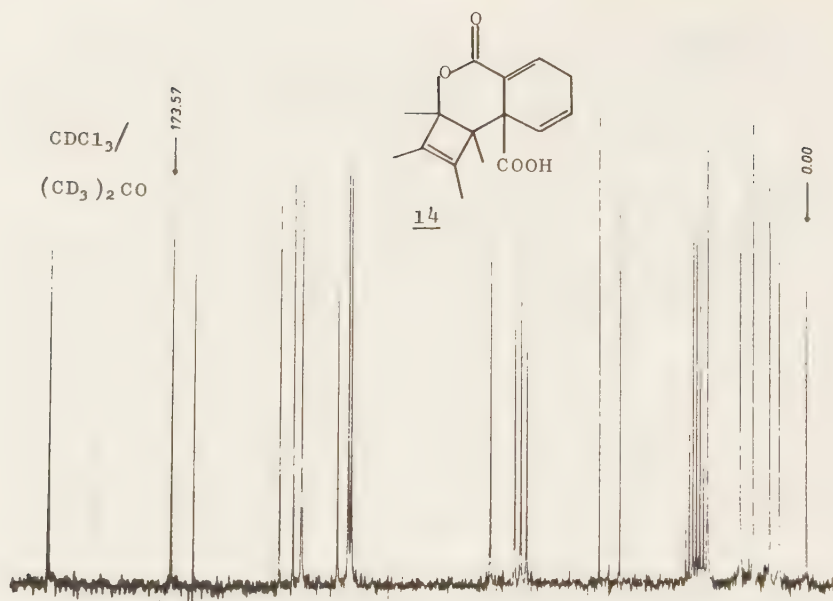
- b) E. MÜLLER, Tetrahedron Letters 1973, 1201.
- c) P. G. GASSMAN und R. R. REITZ, J. Am. Chem. Soc. 95, 3057 (1973).
- d) L. A. PAQUETTE, St. E. WILSON, G. ZON und J. A. SCHWARTZ J. Am. Chem. Soc. 94, 9222 (1972).
- e) W. G. DAUBEN und A. J. KIELBANIA, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 3639 (1972).
- f) K. W. WIBERG und G. SZEIMIES, J. Am. Chem. Soc. 92, 571 (1970).
- g) W. R. MOORE, H. R. WARD und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961).
- 26) U. SCHRÄPLER und K. RÜHLMANN, Chem. Ber. 97, 1386 (1964).
- 27) a) J. J. BLOOMFIELD, Tetrahedron Letters 1968, 587.
b) Editorial Board, Comprehensive Inorganic Chemistry, 1. Ausgabe, Vol. I, S. 390, Pergamon Press Ltd., New York 1973.
- 28) J. DOCKX, Synthesis 1973, 441.
- 29) C. E. REHBERG, Org. Syn. Coll. Vol. 3, 33 (1955).
- 30) E. J. COREY und W. H. PIRKLE, Tetrahedron Letters 1967, 5255.
- 31) a) H. HOGEVEEN, P. W. KWANT, E. P. SCHUDDE und P. A. WADE, J. Am. Chem. Soc. 96, 7518 (1974).
b) H. HOGEVEEN und P. W. KWANT, J. Org. Chem. 39, 2624 (1974).
c) H. HOGEVEEN und P. W. KWANT, *ibid*, 2626 (1974).
d) L. A. PAQUETTE, R. J. HALUSKA, M. R. SHORT, L. K. READ und J. CLARDY, J. Am. Chem. Soc. 94, 529 (1972).
- 32) E. MÜLLER, Tetrahedron Letters 1973, 1203.
- 33) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie-Carbo-cyclische Dreiringverbindungen, vierte Aufl., Bd. IV/3, S. 586 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- 34) M. SCHNEIDER, Dissertation, Universität Marburg, 1972.
- 35) M. AVRAM, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem. 636, 184 (1960).
- 36) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TÖPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

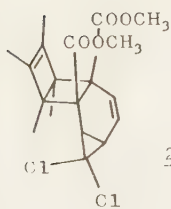
- 37) S. MASAMUNE, H. CUTS und M. B. HOGBEN, *Tetrahedron Letters* 1966, 1017.
- 38) R. FURSTOSS und J.-M. LEHN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 2497.
- 39) R. D. MILLER und E. HEDAYA, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5401 (1969).
- 40) M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und E. MARICA, *Chem. Ber.* 90, 1857 (1957).
- 41) H. H. WESTBERG, E. N. CAIN und S. MASAMUNE, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7512 (1969).
- 42) E. VEDEJS, *Chem. Comm.* 1971, 536.
- 43) E. VEDEJS und E. S. C. WU, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4706 (1975); hier weitere Literatur .
- 44) a) W. v. E. DOERING und J. W. ROSENTHAL, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2078 (1966).
b) G. MAIER, *Chem. Ber.* 102, 3310 (1969).
c) E. VEDEJS, *Tetrahedron Letters* 1970, 4963.
- 45) H. PINZBACH, W. EBERBACH und G. PHILIPPOSIAN, *Angew. Chem.* 80, 910 (1968).
- 46) a) M. T. REETZ und N. GREIF, *Angew. Chem.* 89, 765 (1977).
b) M. T. REETZ, *Chem. Ber.* 110, 954 (1977); *ibid*, 965 (1977); dort weitere Literaturstellen.
c) M. T. REETZ, *Angew. Chem.* 84, 163 (1972).
- 47) G. ARANDA und M. FETIZON, *Synthesis* 1975, 330.
- 48) a) U. KRUERKE, *Chem. Ber.* 95, 174 (1962).
b) T. L. HO und G. A. OLAH, *Angew. Chem.* 88, 847 (1976).
- 49) P. C. LAUTERBUR, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 70, 841 (1958).
- 50) F. C. CHANG und N. F. WOOD, *Tetrahedron Letters* 1964, 2969.
- 51) P. A. BARTLETT und W. S. JOHNSON, *Tetrahedron Letters* 1970, 4459.
- 52) *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. O. FUCHS, F. MEININGER), D. B. P. 1121247 (8. August 1959).
- 53) J. H. BREWSTER und C. J. CIOTTI, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6214 (1955).
- 54) a) D. D. REYNOLDS und W. O. KENYON, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1593 (1950).
b) G. STORK, E. E. v. TAMELEN, L. J. FRIEDMAN und

- A. W. BURGSTRAHLER, J. Am. Chem. Soc. 75, 384 (1953).
- c) G. A. HAGGIS und J. N. Owen, J. Chem. Soc. 1953, 399.
- 55 a) R. RATCLIFFE und R. RODEHORST, J. Org. Chem. 35,
4000 (1970).
- b) G. J. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER und L. H. SARETT,
J. Am. Chem. Soc. 75, 422 (1953).
- 56) G. MAIER und T. SAYRAC, Chem. Ber. 101, 1354 (1968).
- 57) W. G. DAUBEN, M. LORBER und D. S. FULLERTON, J. Org.
Chem. 34, 3587 (1969).
- 58 a) W. W. EPSTEIN und F. W. SWEAT, Chem. Rev. 67, 247 (1967)
- b) K. E. PFITZNER und J. G. MOFFATT, J. Am. Chem. Soc.
87, 5661 (1965).
- 59) J. R. PARIKH und W. v. E. DOERING, J. Am. Chem. Soc.
89, 5505 (1967).
- 60) J. M. LANDESBURG und J. SIECZKOWSKI, J. Am. Chem. Soc.
93, 972 (1971).
- 61 a) L. J. ZAKHARKIN und J. M. KHORLINA, Tetrahedron Letters
1962, 619.
- b) L. J. ZAKHARKIN, V. V. GAVRILENKO, D. N. MASLIN und
J. M. KHORLINA, Tetrahedron Letters 1963, 2087.
- 62) EASTMAN, Organic Chemical Bulletin 42, No. 3, 6 (1970).
- 63 a) D. T. CARTY, Tetrahedron Letters 1969, 4753.
- b) C. L. HEWETT, J. Chem. Soc. 1940, 302.
- 64) G. MAIER, H. P. REISENAUER und H.-A. FREITAG,
Tetrahedron Letters 1978, 121.
- 65) K. SCHWETLICK, Kinetische Methoden zur Untersuchung
von Reaktionsmechanismen, 1. Auflage, S. 65 ff,
VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 66 a) W. J. YOU DEN, Statistical Methods for Chemists,
1. Auflage, S. 18 ff, John Wiley & Sons, New York 1951.
- b) K. DOERFFEL, Beurteilung von Analysenverfahren und
Ergebnissen, 2. Auflage, S. 61 ff, Springer Verlag,
Berlin 1965.

F. Spektren





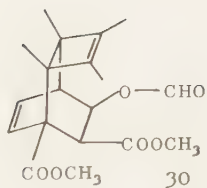
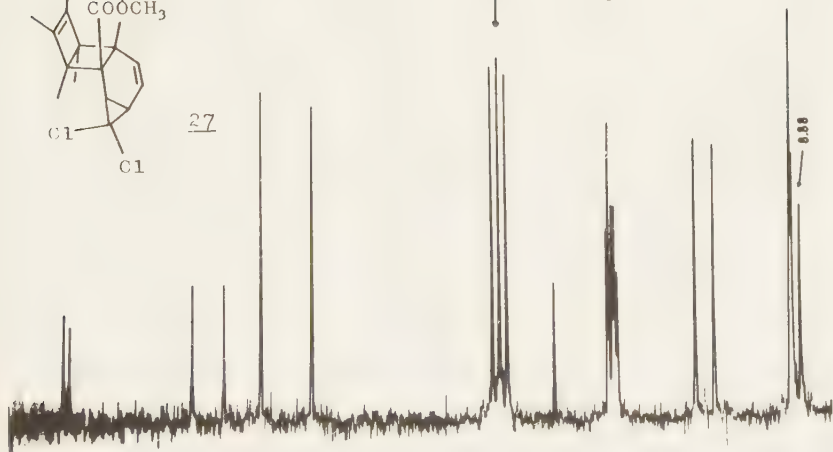


27

76.99

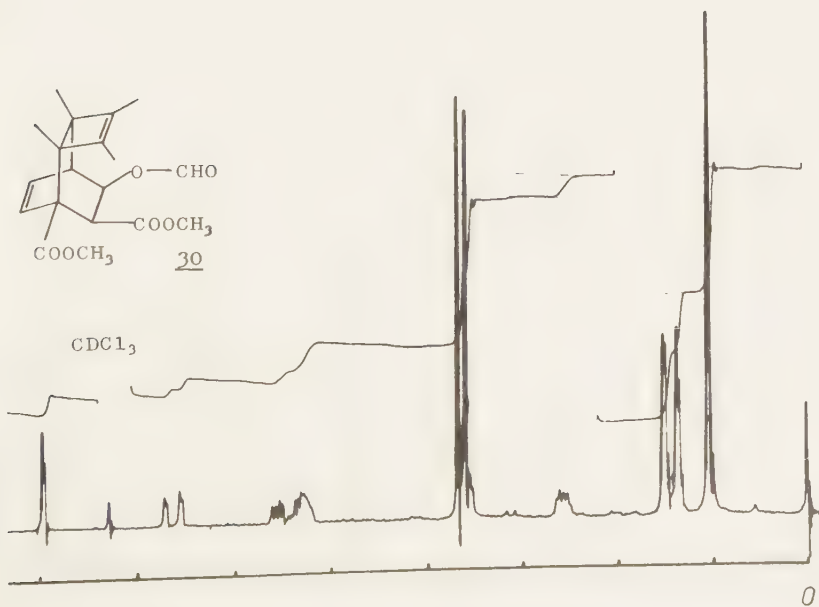
CDCl_3

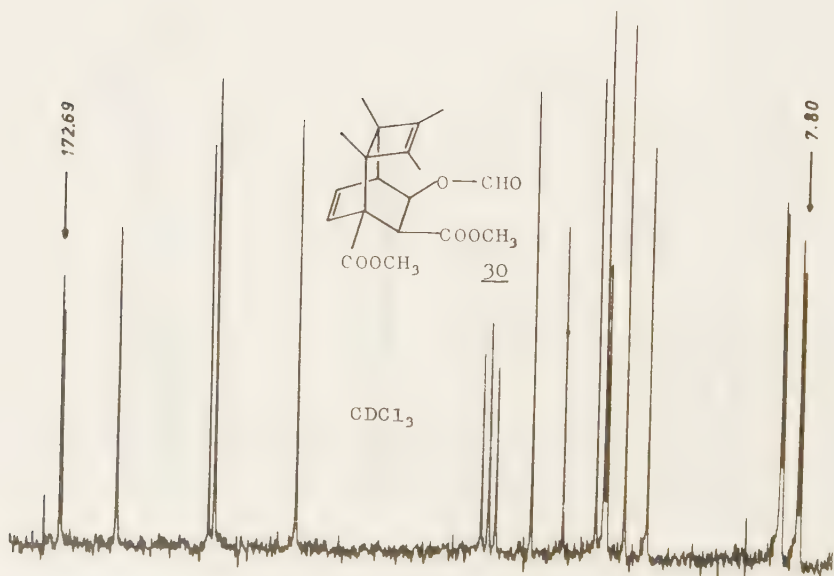
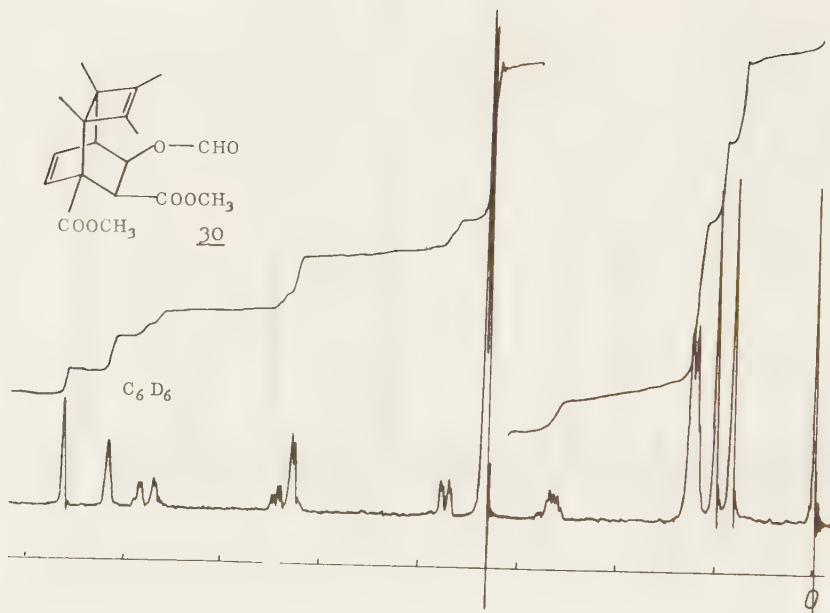
8.88

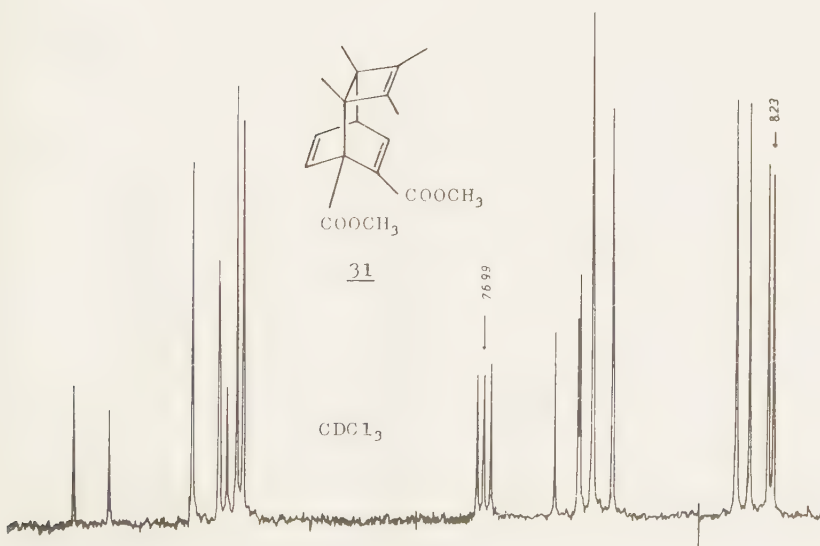
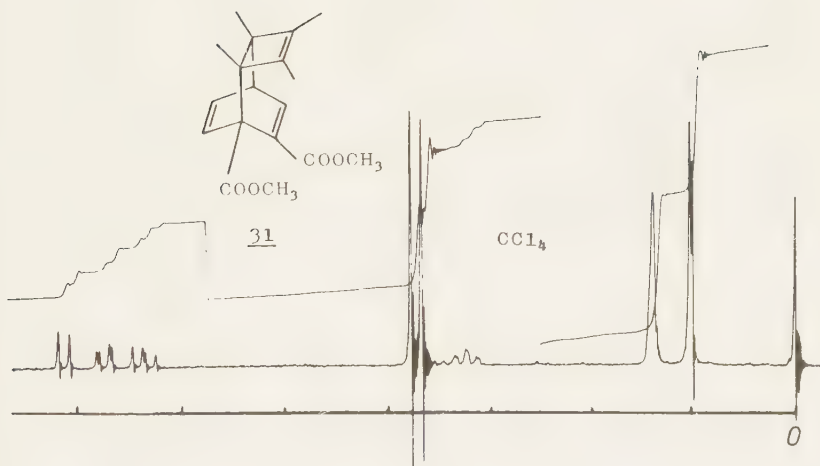


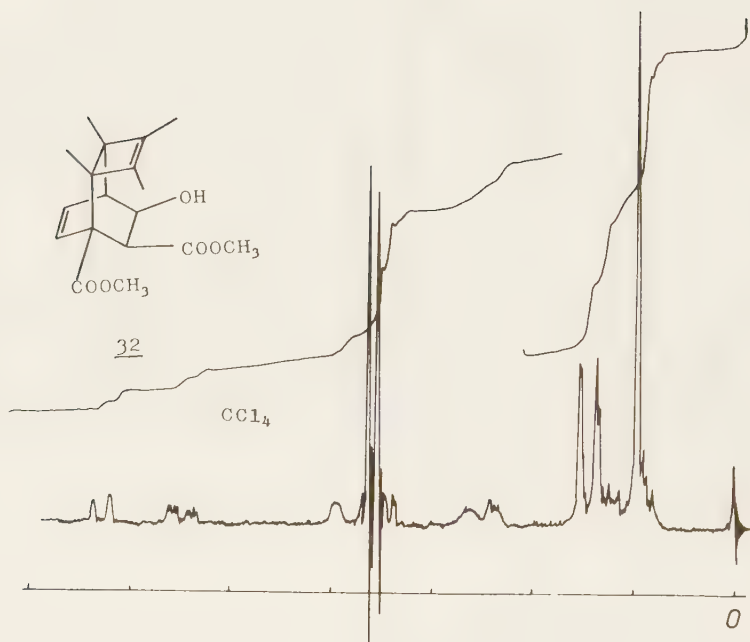
30

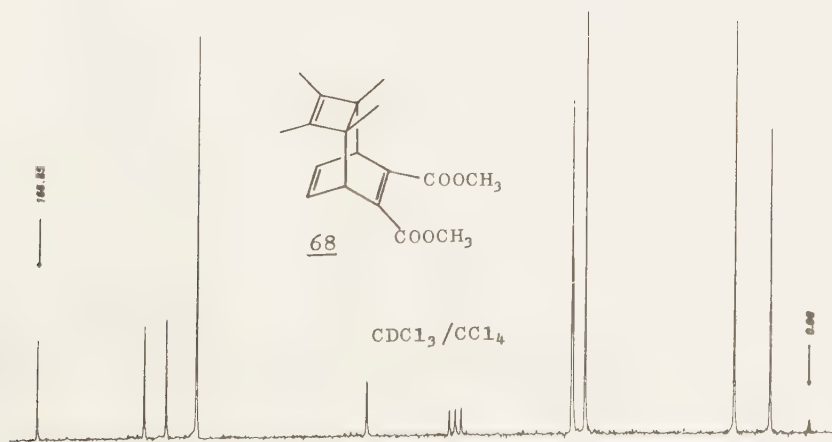
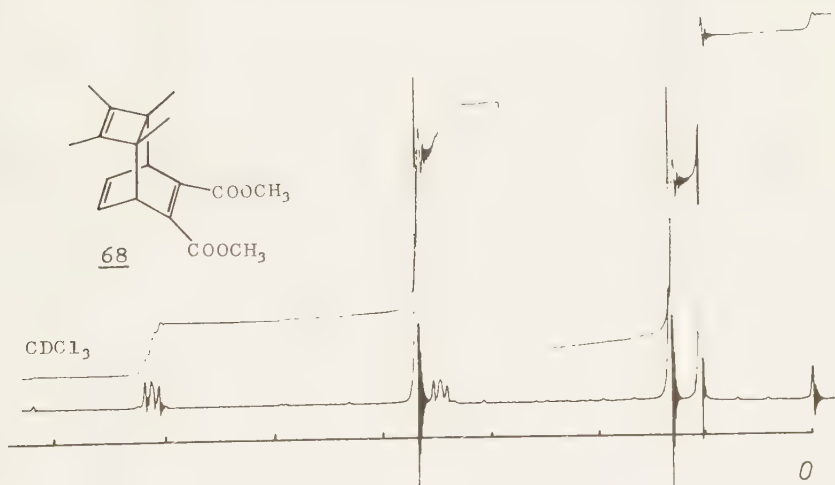
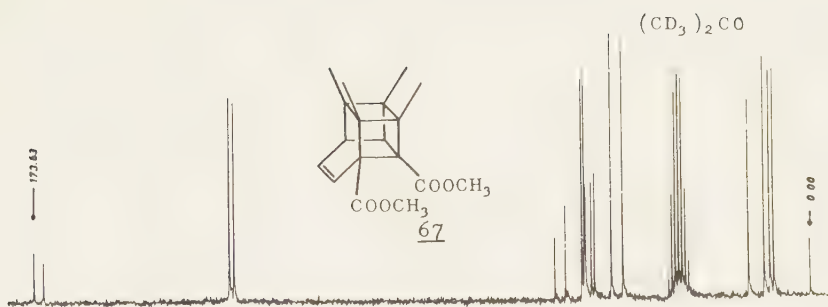
CDCl_3

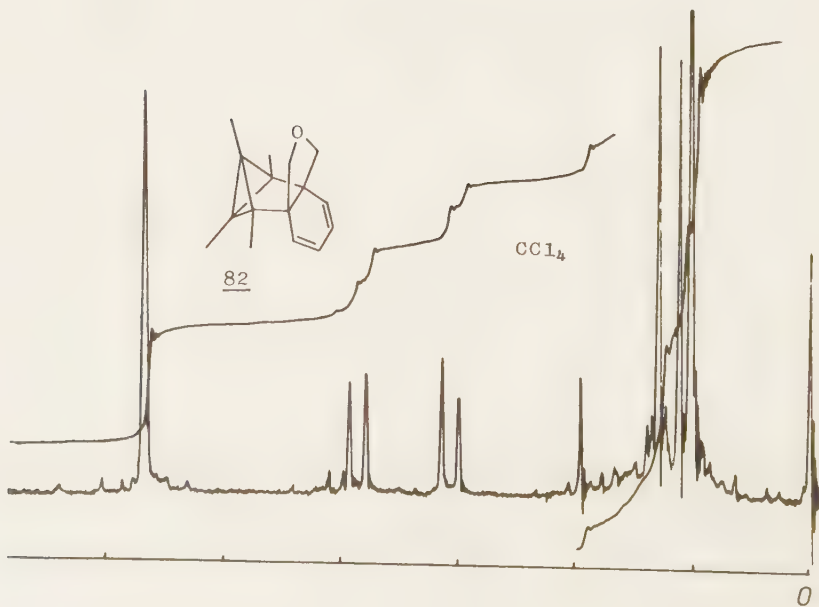
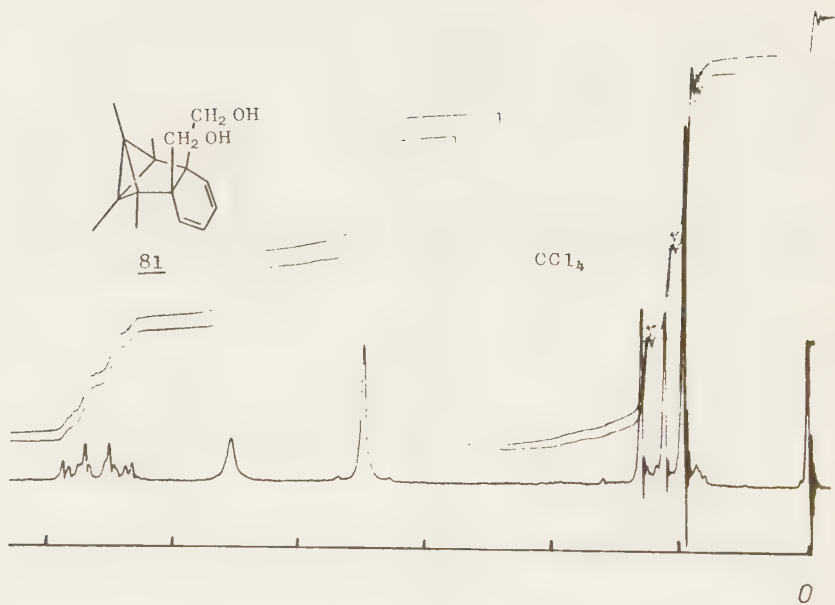


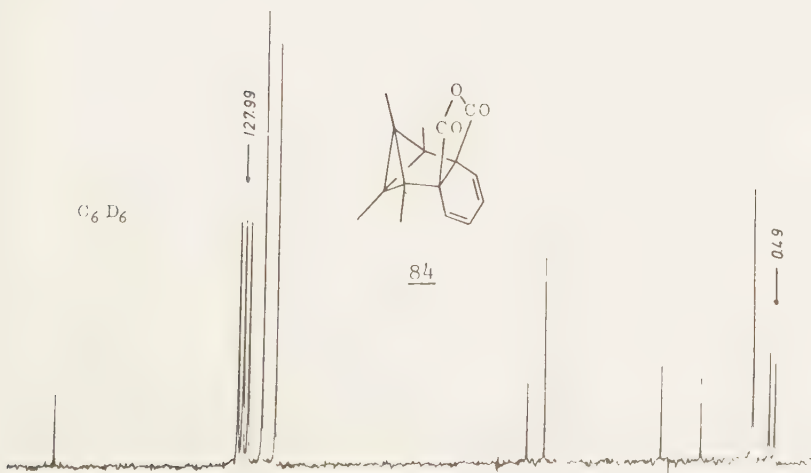
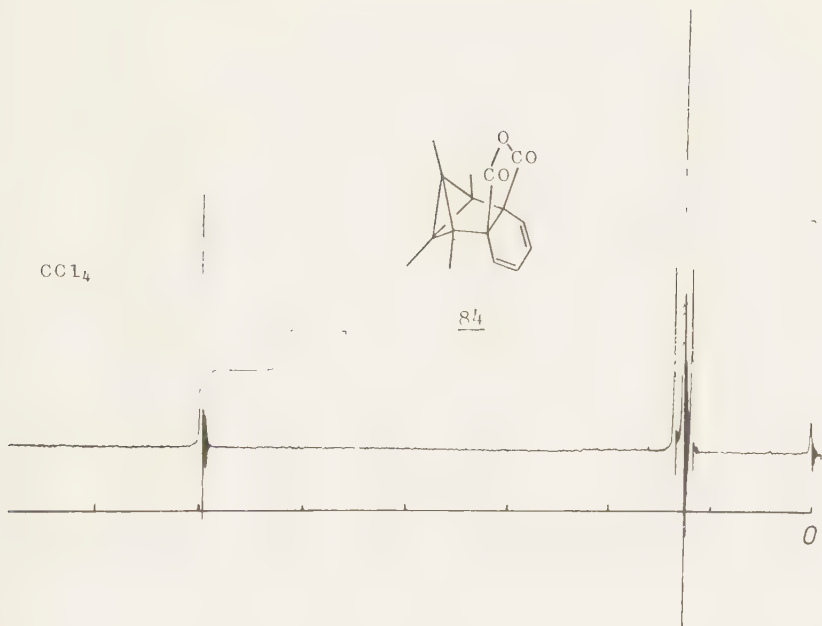


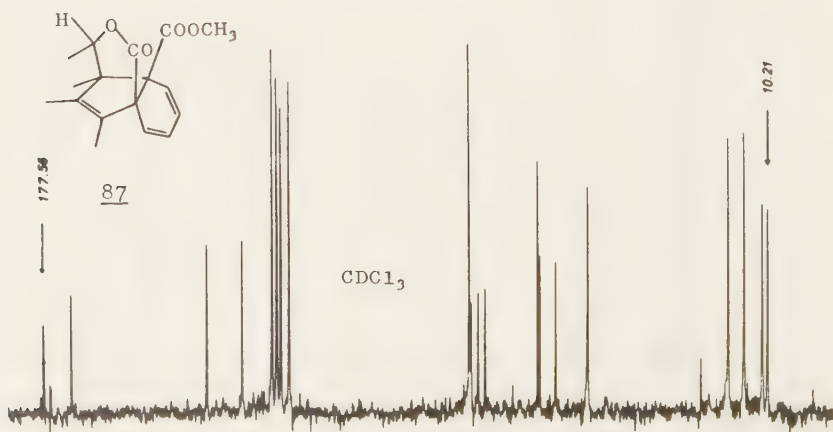
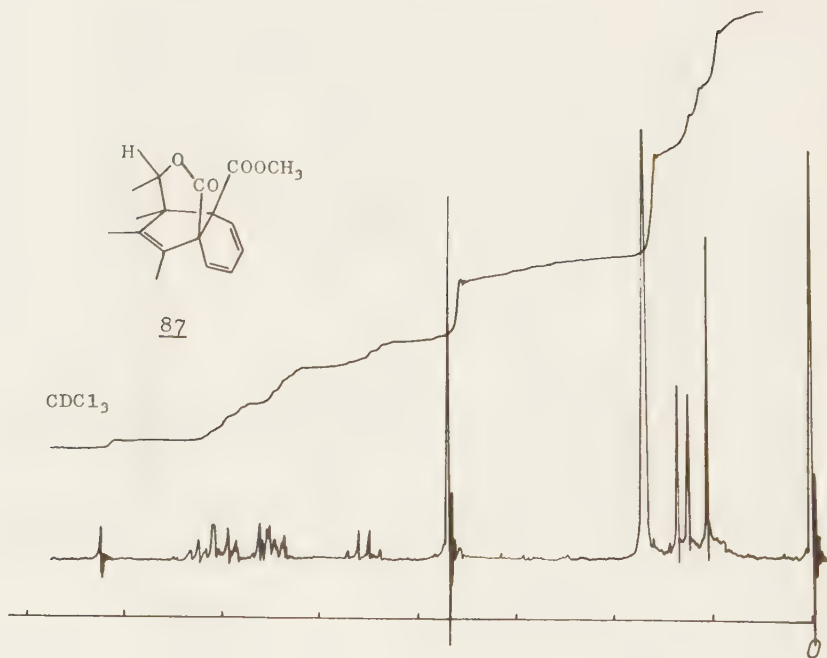


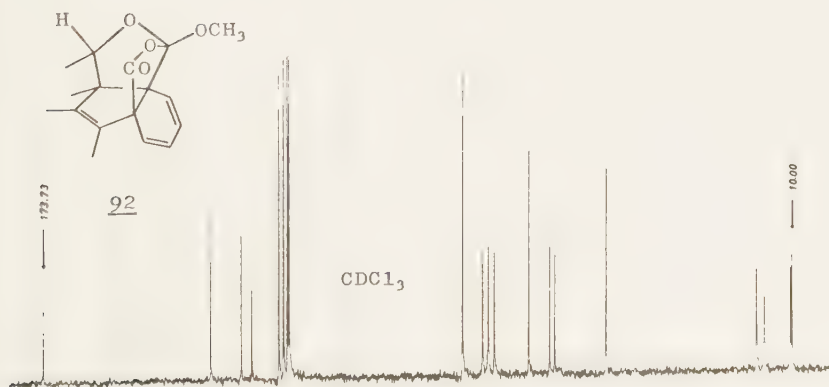
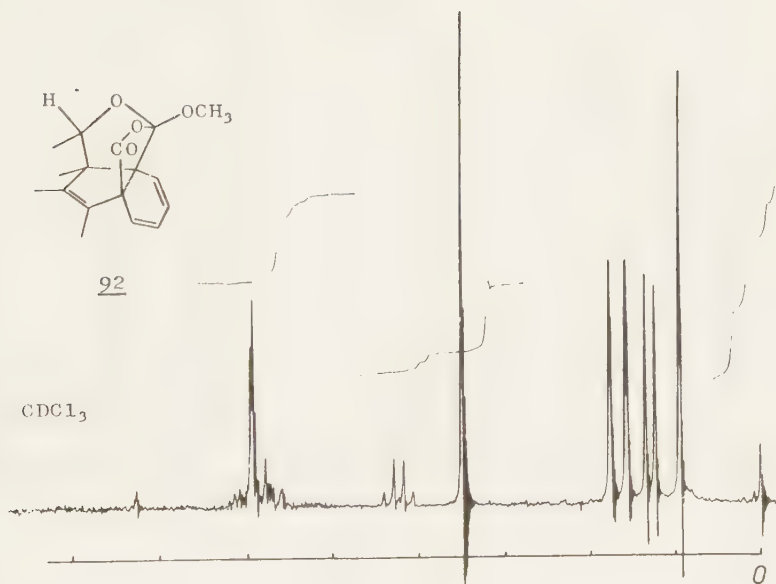


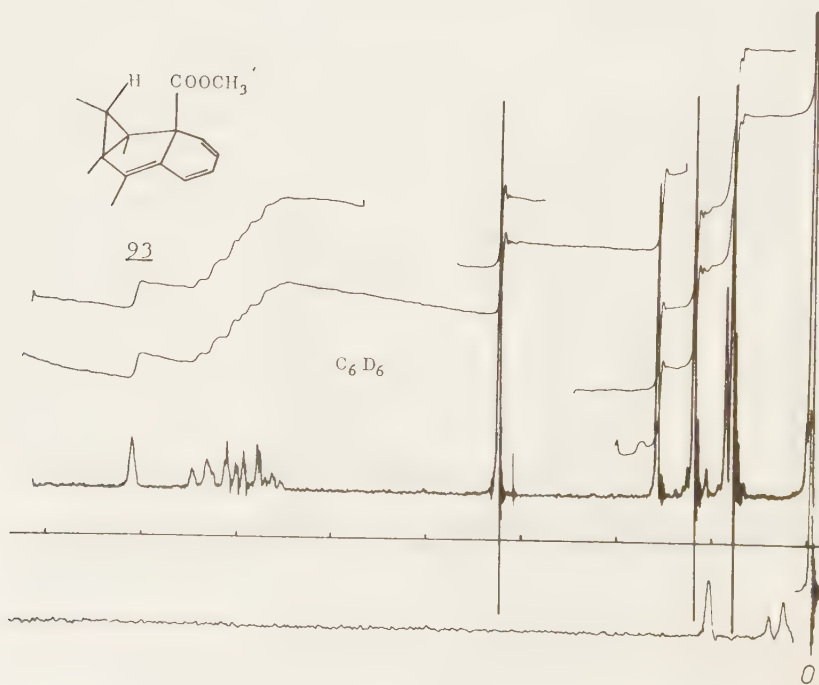
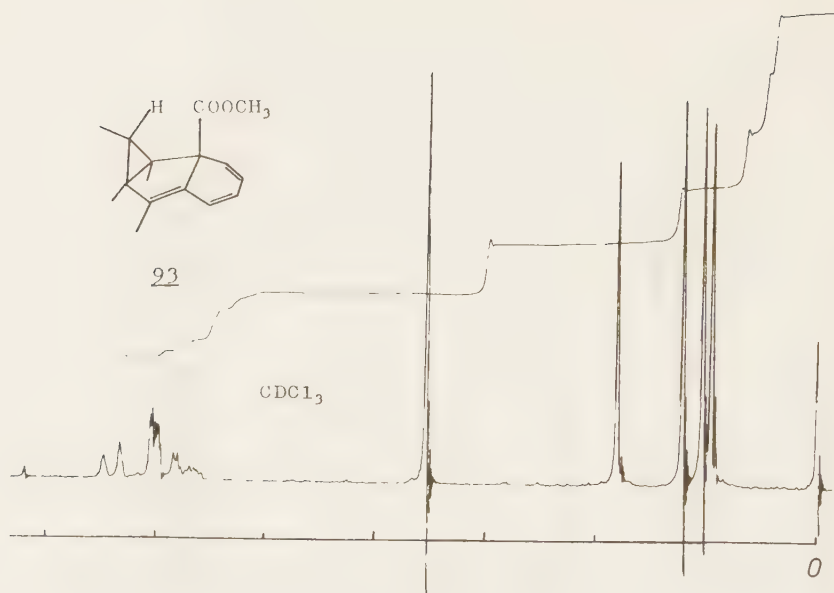


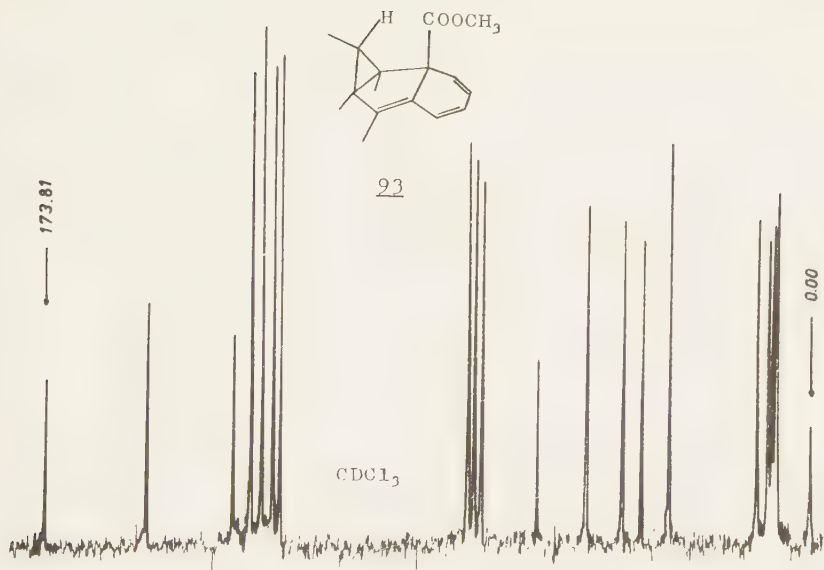


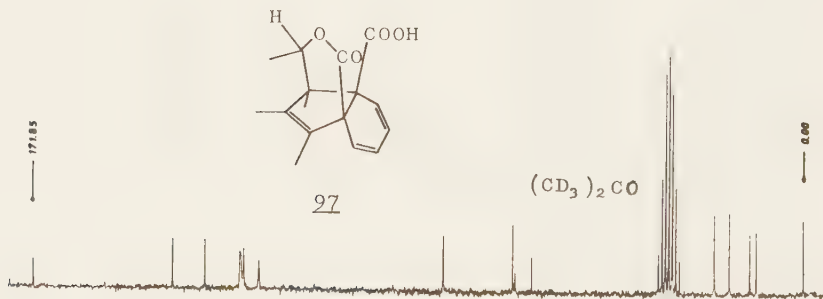
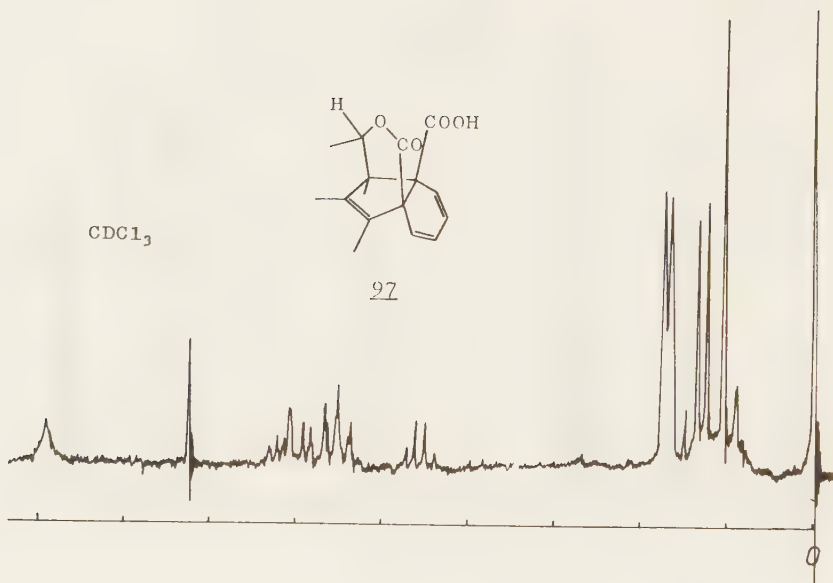


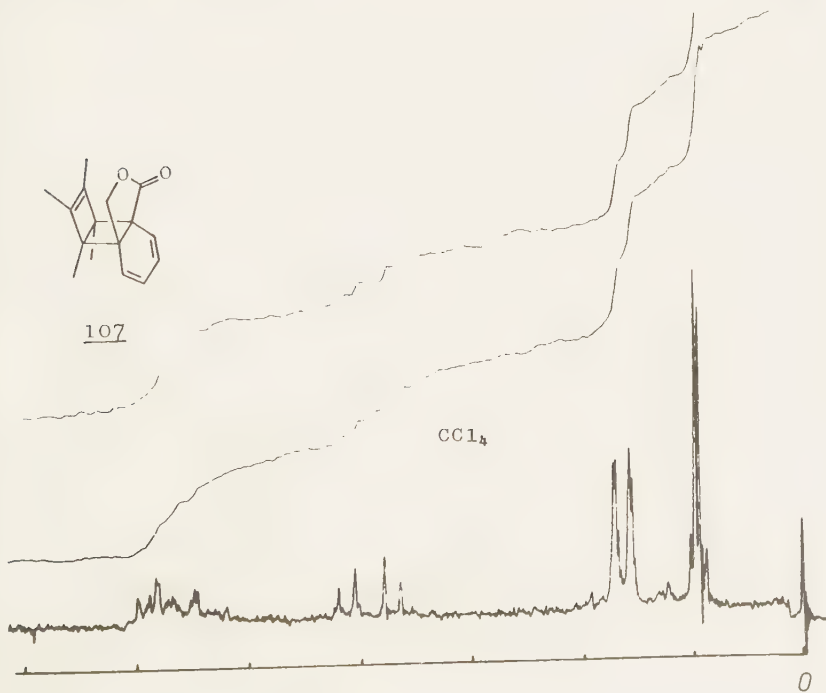
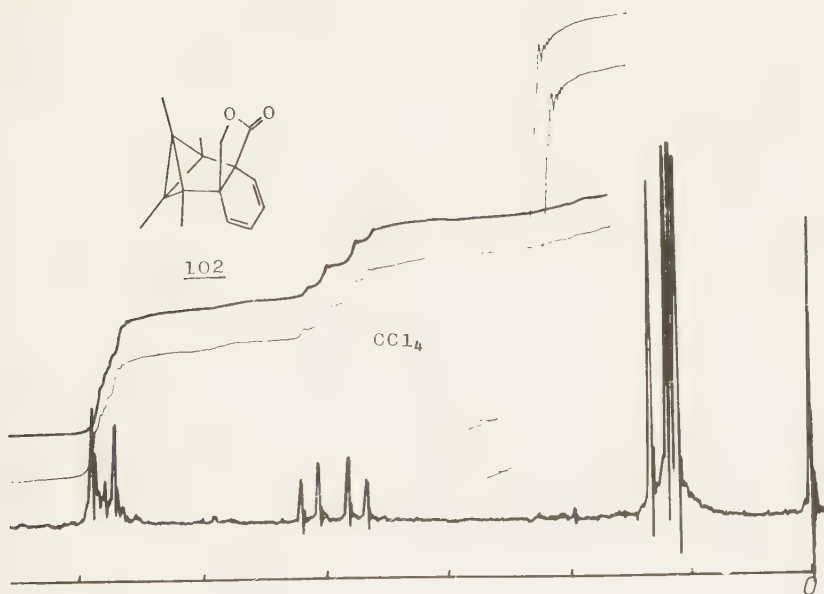


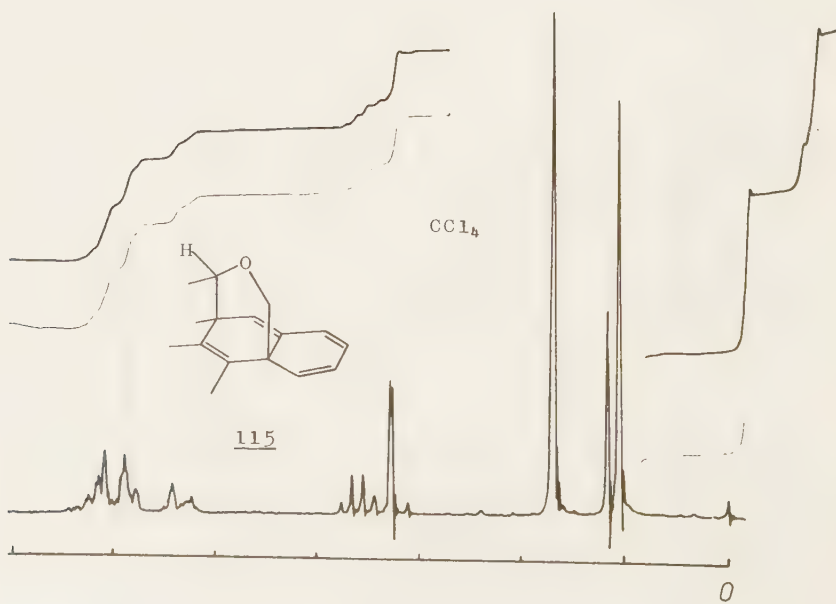
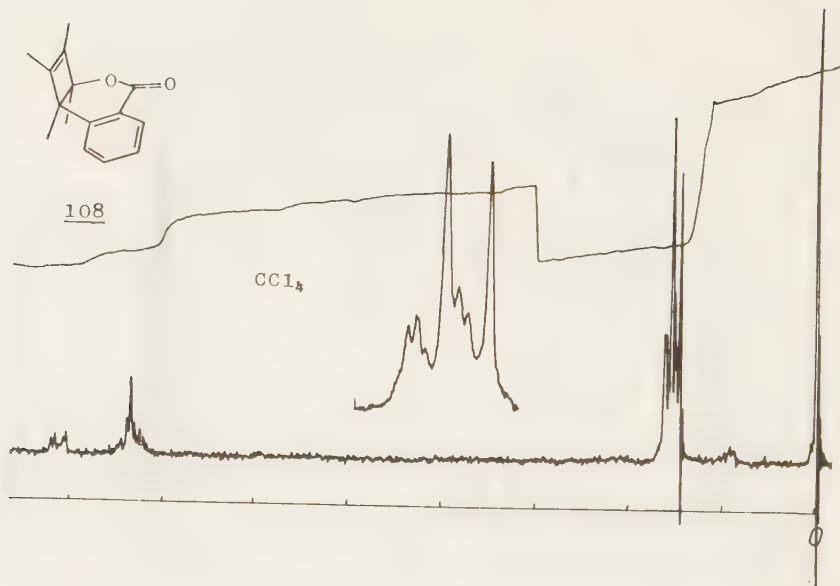


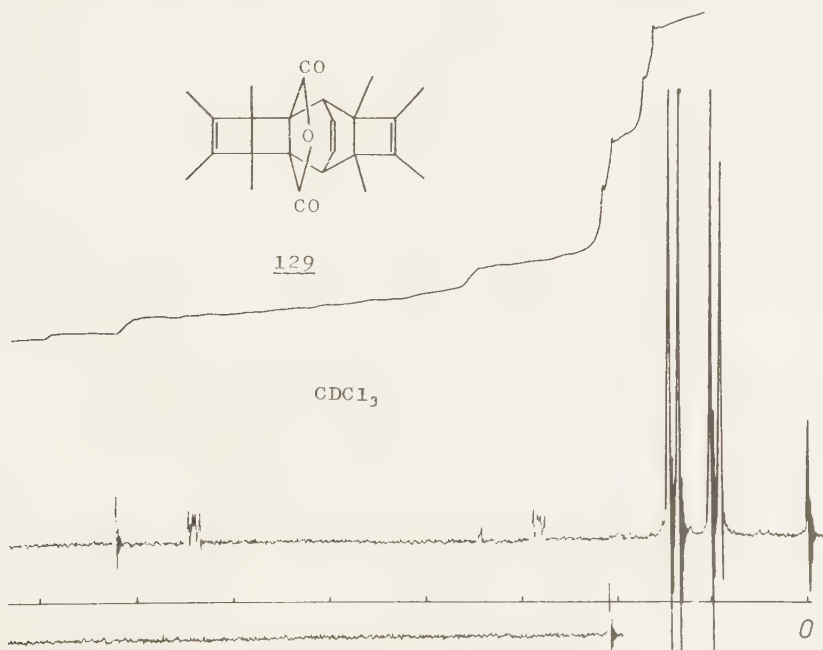
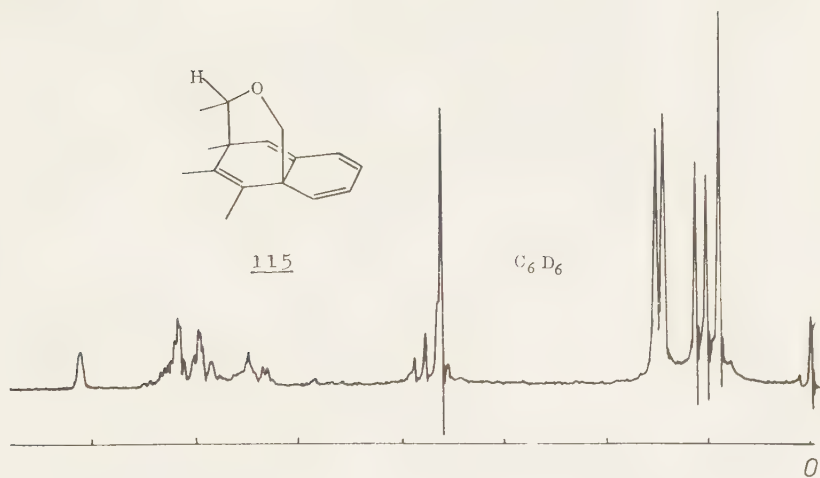


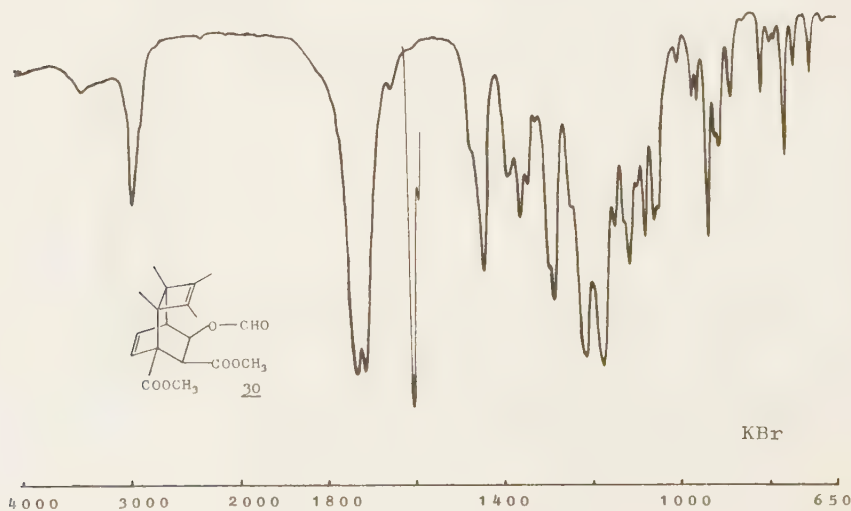
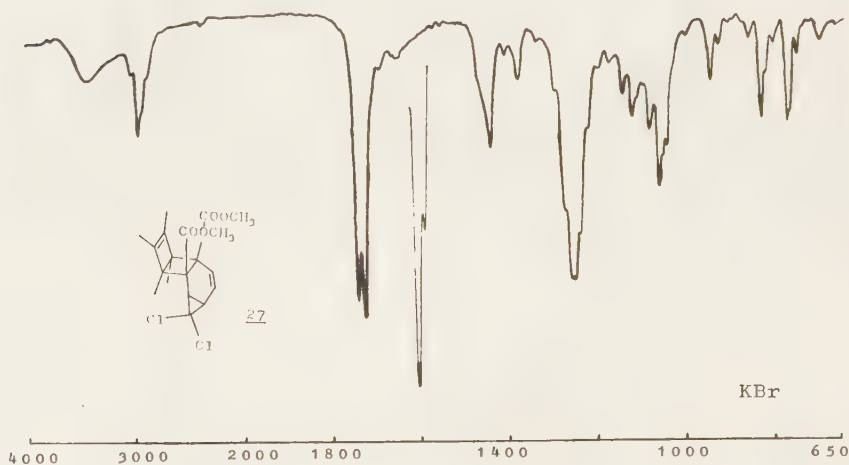
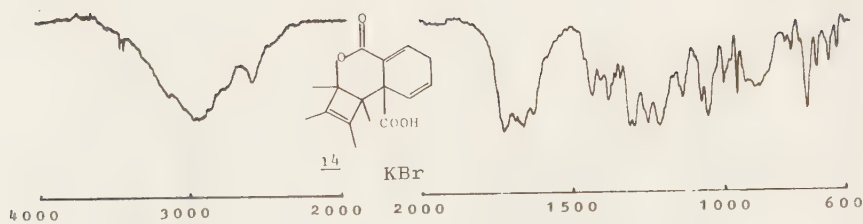


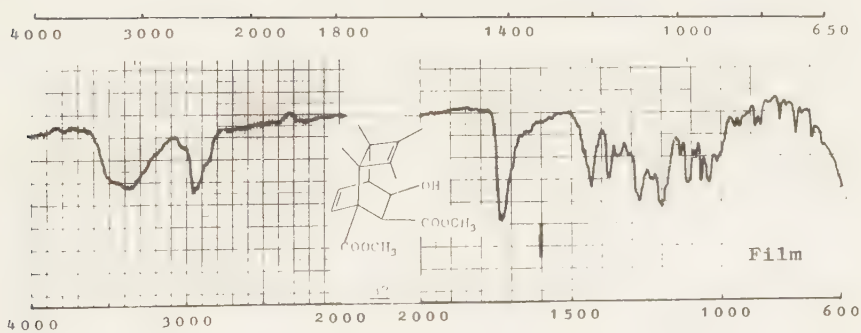
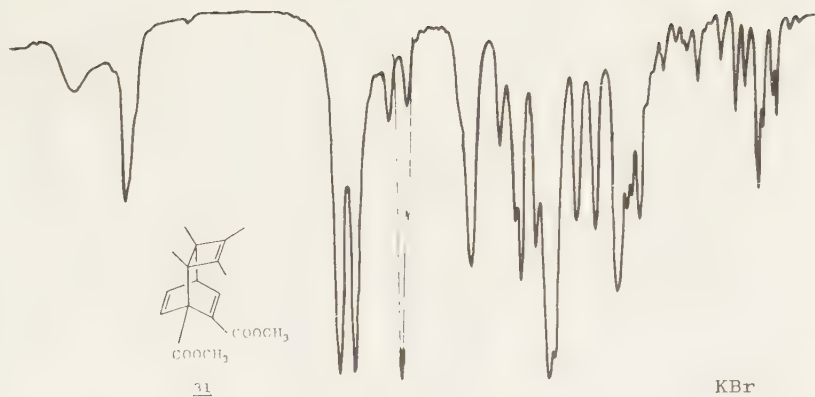


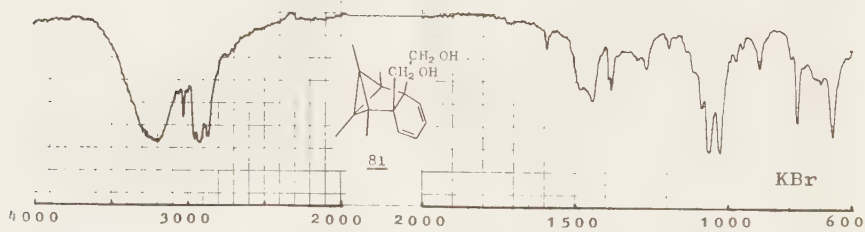
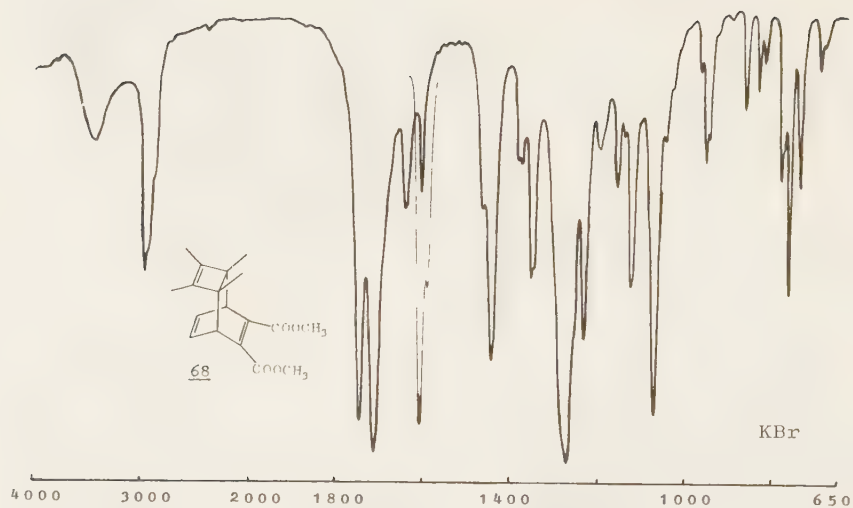


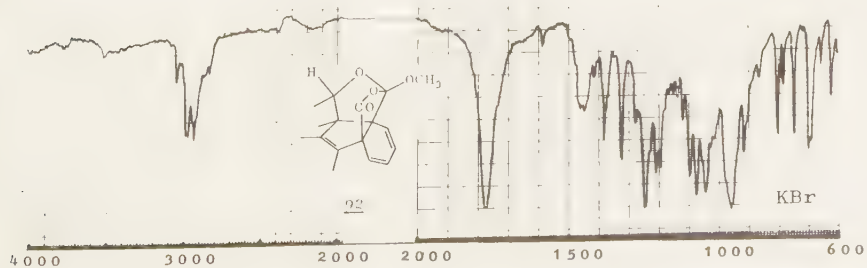
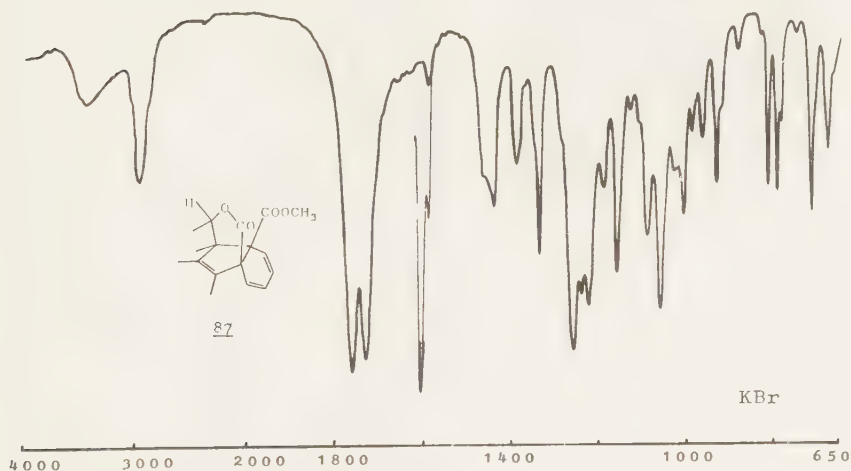
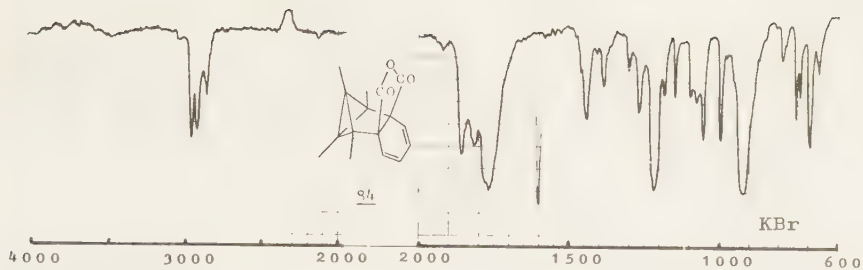


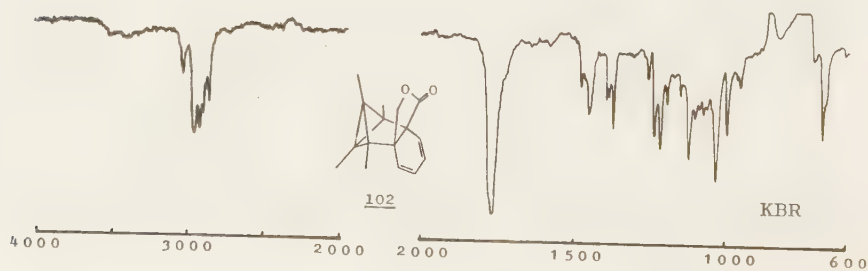
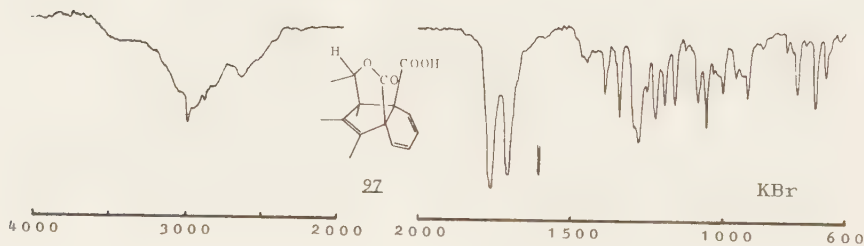
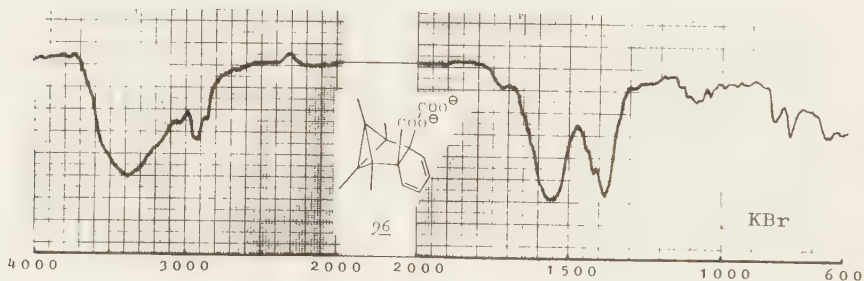
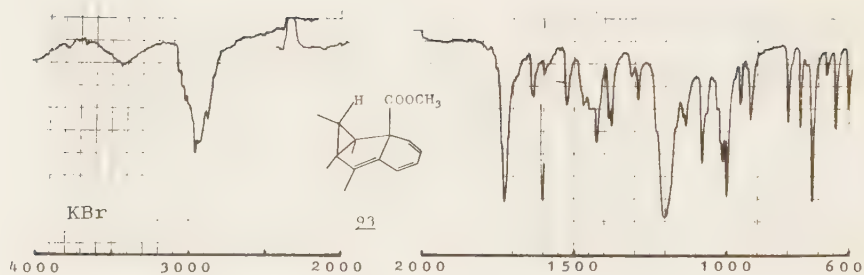


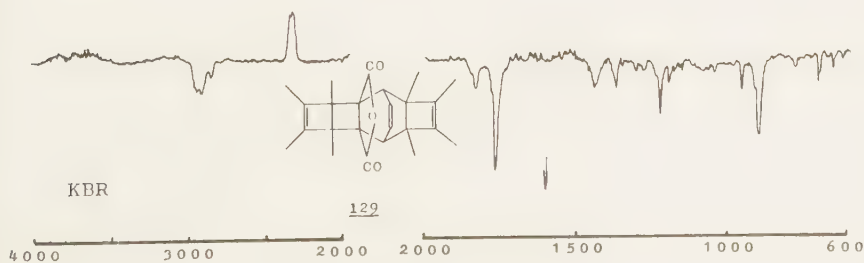
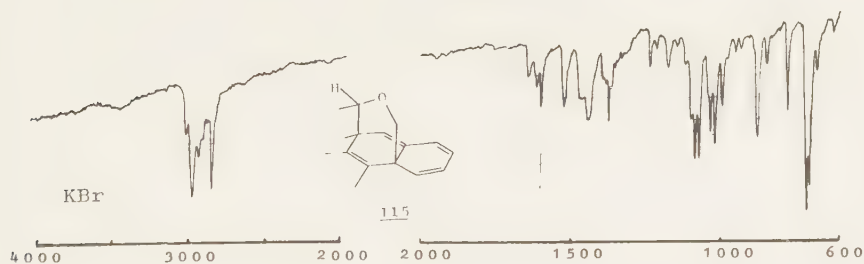
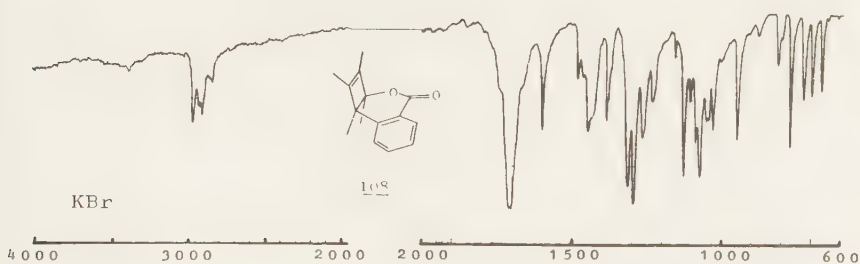
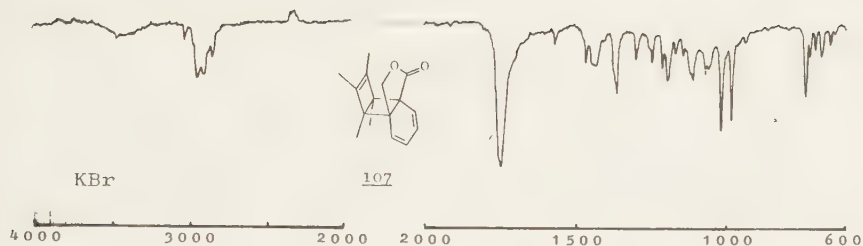












Lebenslauf

Am 29. 6. 1948 wurde ich, Kurt Hans-Albrecht Freitag, als Sohn des Kaufmanns Hans-Heinrich Freitag und seiner Ehefrau Hannelore, geb. Fischer, in Grünhain/Sachsen geboren.

Nach der Flucht aus der DDR in die Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1954 besuchte ich die Volksschule in Hoof/Kassel ab 1955 und wechselte 1959 auf die Wilhelm-Schule, Gymnasium, in Kassel, wo ich 1967 die Reifeprüfung ablegte und bald darauf zum Wehrdienst bis Ende 1968 eingezogen wurde.

Im Sommersemester 1969 begann ich das Studium der Chemie an der Philipps-Universität, Marburg, legte im Mai 1971 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im März 1974 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Von Juli 1974 bis April 1975 fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Maier die Diplomarbeit an.

